Über die Einwirkung schwefellösender Extraktionsmittel auf Metallsulfide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

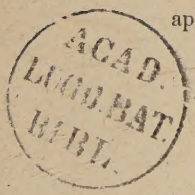
der

K. B. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Eugen Schweizer,

approb. Nahrungsmittelchemiker aus Schramberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 13. Mai 1908.

Erlangen.

K. B. Hof- u. Univ.-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1908

216

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referenten: Herr Prof. Dr. Fischer und Prof. Dr. Paal.

Dekan: Herr Prof. Dr. P. Hensel.

Meiner lieben Mutter

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41542704_0008

Literatur.

Bruni u. Padoa, Chem. Centralblatt 06. I. 215.
Klenker, O. Chem. Centralblatt XI. 1. 818 u. XI. 2. 9.
Flury, Zeitschr. für anorgan. Chemie 32 (1902) 282.
Lohmann, Zeitschr. für anorgan. Chemie 43 (1905), 402.
Jordis, Zeitschr. für angewandte Chemie 20 (1907), 2241—46.
Mourlot, Comptes rendus 124. 768 und Chem. Centralblatt 97. I. 962.
Classen-Bauer, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. 16. 1061.
Eliasberg, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. 19. 320.
Brauner, Chemical News 74. 99.
Auzenat, Chem. Centralblatt 01. II. 1903.
Lunge, Chem. Centralblatt 02. I. 541.
Clermont u. Guiot, Comptes rendus 84. 714 u. 85. 73.
Lindner u. Harold, Chemical News 61. 200.
Gedel, Journal für Gasbeleuchtung 48. 400—428.
Wagner, Dingler's polytechnisches Journal 192. 131.
Winsinger, Comptes rendus 140. 1162.
Müller, Chem. Centralblatt 04. I. 1397.
Abegg, Handbuch der anorgan. Chemie II. Band 349.
Miller u Kiliani, Lehrbuch der analyt. Chemie, 5. Aufl.
Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, III. Aufl. II. Band.
Olsen, Rapalje, Chem. Centralblatt 05. I. 426.
Antony u Domini, Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie. Erg.-Band IV. 735.
Rammelsberg, Handbuch der Mineralchemie. 2 Aufl. 65.
Bodroux, Comptes rendus 130. 1397.

Herz, W., Zeitschr. für anorg. Chemie 28. 342.
Gautier, Chem. Centralblatt 06. II. 403 u. 586.
Rössing, Zeitschr. für anorg. Chemie 25. 407—14.
Geiger u. Reimann, Mag. Pharm. 31. 178.
Souchay, Zeitschr. für analytische Chemie 7. 78.
Dammer, Handbuch der anorg. Chemie.
Lindström, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch. 9. 858.
Rammelsberg, Poggendorffs Annalen 121. 327—371.
Treischke, Tammann, Chem. Centralblatt 06. II. 211.
Brescius, Dingler's Polytechn. Journal 192. 125.
Glatzel, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 23. 37.
Spring, W., Berichte der Deutsch. Chem. Gesellsch. 16. 999.
Olsen, Rapalje, Journ. Am. Ch. Soc. 26. 1615—22.
Villier, Comptes rendus 120. 322.
Deville, Troost, Comptes rendus 52. 920.

Eingangs sei es mir vergönnt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Jordis, auf dessen Anregung und unter dessen äußerst liebenswürdiger Leitung die vorliegende Arbeit entstand, sowie Herrn Prof. Dr. O. Fischer und Herrn Prof. Dr. C. Paal für das Wohlwollen und Interesse, das sie meinem Studium jederzeit entgegenbrachten, an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Bei der Fällung von Schwermetallsalzlösungen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon entstehen Sulfide, über deren Zusammensetzung noch keine Klarheit herrscht. Die Nachrichten in der Literatur widersprechen sich; in den Handbüchern der anorganischen Chemie finden sich zahlreiche, aber wenig sicher gestellte Verbindungen verwickelter Art, wie Hydrate, Oxysulfide, basische Sulfide und dergl. In solchem Falle handelt es sich bei der Bildung dieser Körper um das Zusammenwirken verschiedener Ursachen, die man im einzelnen noch nicht genügend erkannt hat, die aber von den Versuchsbedingungen beeinflußt werden, gewöhnlich sogar um Gleichgewichtszustände[1]) irgendwelcher Art.

Derartige verwickelte Erscheinungen lassen sich nur durch planmäßige, immer mühevolle Untersuchungen aufklären, bei denen es darauf ankommt, von irgendeinem Gesichtspunkt aus durch geeignete Variation der Versuchsbedingungen festzustellen, von welchen Umständen die Vorgänge abhängen.

Nun weiß man, daß in vielen Fällen bei den genannten Fällungen zuviel Schwefel erhalten wird und nimmt an, daß dies eine Folge eingetretener Oxydation von Schwefelwasserstoff durch Sauerstoff oder Oxydationsmittel oder eine Folge polyvalenter Metalle

[1]) Bruni u. Padoa Ch. C. 06. I. 215.

und dergl. sei. Auch weiß man, daß dieser freie Schwefel sich mit Schwefelkohlenstoff ausziehen läßt.

Dagegen besteht keine Klarheit, bis zu welchem Betrage dies geschieht. So hat O. Klenker[1]) in einer sehr eingehenden und schönen Untersuchung gefunden, daß aus Antimonpentasulfid je nach der Art der Darstellung desselben der Schwefel bis zu Antimontrisulfid entrahiert werden kann. Gutbier dagegen hat mit Flury[2]) gefunden, daß aus Tellursulfid aller Schwefel bis auf 1,18 % und mit Lohmann[3]), daß aus Selensulfid der Schwefel bis auf Spuren ausgezogen wird; die Analyse des Extraktionsrückstands ergab 98,33 % Selen und Spuren Schwefel. Die Verfasser nehmen an, daß hier freier Schwefel neben dem Metall von Anfang an vorlag, während Jordis[4]) annimmt, daß zuerst das echte Sulfid entstehe, und der Schwefel sich erst infolge einer sekundären Umwandlung, wie sie z. B. durch Hitze eintritt, gebildet habe. Die Möglichkeit dieses Vorganges leitet Jordis ab von seiner Hypothese der metallischen Modifikation der Metalloide[5]), indem er annimmt, daß beim Übergang in die metallische Form der Zwang stöchiometrischer Verhältnisse, der für die chemische Verbindung des Metallsulfids bestand, wegfalle, und nun ein größerer oder geringerer Teil des Schwefels als Metalloid frei werde, während der Rest, ähnlich wie es bei hoher Temperatur auch der Fall ist[6]), mit dem Metall eine Legierung bilde,

---

[1]) Ch. C. XI. 1. 818. Ch. C. XI. 2. 9.

[2]) Z. anorg. Ch. 32 (1902) 282.

[3]) Z. anorg. Ch. 43 (1905) 402.

[4]) Diskussion zu einem Vortrag von Gutbier.

[5]) Z. angew. Ch. 20 (1907) 2241—46.

[6]) C. r. 124. 768. Ch. C. 97. I. 962 Mourlot.

also z. B. beim Tellur 1,18% Schwefel mit 98,82% Tellur. Der metalloidische Teil des Schwefels muß sich dann mit Schwefelkohlenstoff und andern Lösungsmitteln herauslösen lassen.

Jordis nimmt an, daß es wie bei der hohen Temperatur so auch hier eine stetige Reihe gäbe mit den beständigen Sulfiden am einen, den unbeständigen wie Eisensulfid, Tellursulfid und Selensulfid am andern Ende.

Hiermit ist ein Gesichtspunkt für die planmäßige Bearbeitung der Sulfide gegeben. Vorversuche, welche Herr Rosenhaupt (Dissertation: Erlangen 06) ausführte, zeigten auch in der Tat, daß bei der Extraktion von Kupfer-, Nickel- und Eisensulfiden mit Schwefelkohlenstoff Schwefel ausgezogen werde, daß also eine genaue Untersuchung aussichtsreich sei.

Meine Aufgabe bestand nunmehr darin:

1. Schwermetallsulfide auf nassem und trockenem Wege unter genau bekannten und reproduzierbaren Bedingungen darzustellen und das Verhältnis von Metall zu Schwefel darin zu bestimmen. Dabei mußte sich Material ergeben, die Widersprüche in der Literatur aufzuklären.

2. Zu untersuchen, wie schwefellösende Mittel auf diese Sulfide einwirken. Dabei mußte sich entscheiden lassen, ob der extrahierte Schwefel als solcher schon frei vorliegt oder erst allmählich während der Extraktion frei wird, und ob eventuell Gleichgewichtszustände vorliegen.

3. Die Untersuchung auf natürliche Sulfide auszudehnen, weil bei diesen angenommen werden darf, daß sie im Laufe der Zeit einen Endzustand des Gleichgewichts erreicht haben.

Für die Untersuchung wählte ich die Sulfide der Metalle: Cu, Ni, Fe, Zn, Mn und Pb, die natürlich als Kupferindig (Covellin), Millerit, Magnetkies, Markasit, Zinkblende, Manganblende und Bleiglanz vorkommen.

Mangan- und Eisensulfide wurden auch auf feurigem Wege dargestellt.

Die Arbeit ergab nebenbei noch zahlreiche neue Beobachtungen über Bildung, Zusammensetzung, Analyse und Verhalten der Sulfide, die sich an ihrem Orte besprochen finden. Sie wurde in 6 Versuchsreihen durchgeführt, über die nacheinander berichtet werden wird.

Praktischer Teil.

Erste Versuchsreihe.

A. Kupfersulfide.

1. Darstellung:

Aus reinstem $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ wurde eine $^1/_{10}$ mol. Lösung dargestellt; die Analyse des $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — angewandt: 0,5364 g, gefunden 0,1365 g Cu — hatte 25,45 % Cn ergeben, so daß dem Kupfersulfat die genannte Formel zukam.

24,97 g des Salzes wurden mit ausgekochtem Wasser zu 1 Liter gelöst unter Zugabe von 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, um die Hydrolyse zurückzudrängen. Diese Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff bei verschiedenen Temperaturen gefällt.

a) Kupfersulfid I, kalt gefällt:

1500 ccm der wie oben dargestellten $^1/_{10}$ mol. Lösung wurden in einem Rundkolben, der sich in Eis befand, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt; der Kolben war so gewählt, daß die Flüssigkeit denselben bis zum Halse anfüllte, so daß der oxydierenden Einwirkung der Luft eine möglichst kleine Oberfläche gegeben war. Nach dem Absitzen wurde die überstehende Flüssigkeit abgehebert und der Kolben nochmals mit frisch dargestelltem Schwefelwasserstoffwasser aufgefüllt. Nach mehrstündigem Stehen wurde die

überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag auf der Nutsche gesammelt und hier bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion mit Schwefelwasserstoffwasser und zum Schluß mit ausgekochtem Wasser gewaschen. Das feuchte Sulfid wurde im Wasserbad getrocknet, indem es in einem weithalsigen, mit doppelt durchbohrtem Kork versehenen Erlenmayerkolben ins Wasserbad eingehängt war; die Korkbohrungen waren mit Glasröhren versehen, durch die ein lebhafter Strom getrockneter Kohlensäure ging; das Trocknen dauerte ungefähr 20 Stunden.

Das gepulverte Präparat hatte eine schwarzgrüne Farbe und wurde in Glasröhrchen mit eingeschliffenem Stopsel im Schwefelsäureexsikkator, der mit Kohlensäure gefüllt war, aufbewahrt.

b) Kupfersulfid II, heifs gefällt:

1500 ccm der $^1/_{10}$ mol. Kupfersulfatlösung wurden in einem Rundkolben, der in einem Wasserbad stand, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt; die Temperatur während der Fällung betrug ca. 95°. Die Weiterbehandlung des Sulfids war dieselbe wie beim CuS I.

2. Analysen der Sulfide:

Die getrockneten Sulfide waren in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie starke Salzsäure und Salpetersäure nicht oder nur schwer löslich; als bestes Lösungsmittel erwies sich Königswasser oder rauchende Salpetersäure + Brom. Die Auflösung der Sulfide wurde am vorteilhaftesten in Erlenmayerkolben vorgenommen, da dadurch ein Verspritzen sowohl während des Lösens als auch während des späteren Eindampfens verhindert war. Sehr gut ist es auch, den Kolben

anfangs zu kühlen, da durch die große Reaktionswärme der ausgeschiedene Schwefel gerne zu Kügelchen zusammenschmilzt und dann sehr schwer zu oxydieren ist.

Ausführung der Analyse:

a) Schwefel:

Die Bestimmung des Schwefelgehaltes mit Wasserstoffsuperoxyd + konz. Ammoniak, wie sie von Classen[1]-, Bauer und Eliasberg[2]) erwähnt ist, führte nicht zum Ziel; die Methode ist wohl nur bei frisch gefälltem, feuchtem Kupfersulfid anwendbar. Dagegen gelang die Schwefelbestimmung immer sehr gut durch Einwirkung von Königswasser auf das Sulfid; zu diesem Zweck wurde die abgewogene Menge mit wenig Wasser angefeuchtet, wobei immer ein Zischen zu hören war, dann unter Kühlung mit Königswasser übergossen, auf dem Sandbad im schräg gestellten Erlenmayerkolben eingedampft und zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht. Darauf wurde die grüne Kruste in Wasser gelöst und nach Zugabe einiger Kubikzentimeter Salzsäure in der Siedehitze mit Bariumchlorid gefällt und als Bariumsulfat gewogen.

b) Kupfer:

Die Kupferbestimmung geschah auf elektrolytischem Wege. Das Sulfid wurde wie unter a) in Königswasser gelöst, nach dem Eindampfen aber zweimal mit konz. Salpetersäure zur Entfernung des Chlors abgeraucht. Die blaugrüne Kruste wurde dann in Wasser gelöst, die Lösung in ein Becherglas gespült, mit 5 ccm konz. Salpetersäure versetzt, mit Wasser auf ca. 200 ccm

[1]) B. 16. 1061.
[2]) B. 19. 320.

gebracht und unter Anwendung von rotierenden Elektroden aus Platindrahtnetz bei einer Stromstärke von 0,5 Amp. ca. 3 Stunden lang elektrolysiert.

Bei Bestimmung von Kupfer und Schwefel nacheinander in derselben Lösung wurden innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen übereinstimmende Zahlen erhalten. Ich bestimmte bei diesem Versuche erst das Kupfer, wie oben beschrieben, elektrolytisch, und entfernte dann die Elektrode bei geschlossenem Strom, indem ich sie während des Heraushebens mit Wasser abspülte. Die im Becherglas verbleibende salpetersaure Lösung dampfte ich auf dem Sandbade ein, rauchte zweimal mit konz. Salzsäure ab und bestimmte den Schwefel als Bariumsulfat.

c) Ein Versuch, den nicht gebundenen Schwefel zu bestimmen, mißlang. Ich verfuhr wie bei der Bestimmung des Antimontrisulfids, indem ich die abgewogene Menge CuS im Schiffchen in einer schwer schmelzbaren Röhre, durch die ein guter Strom trockener Kohlensäure ging, erhitzte, bis keine Schwefeldämpfe mehr entwichen und das Gewicht des Schiffchens konstant war. Dabei sollte Kupfersulfid „Cu : S = 1 : 1“ hinterbleiben, doch gab das Kupfersulfid nicht nur den etwaigen freien Schwefel ab, sondern allen Schwefel bis zu Kupfersulfür; es scheint also beim Kupfersulfid die eine Hälfte des Schwefels anders gebunden zu sein als die andere. Diese Bestimmung läßt sich demnach für das Kupfersulfid nicht anwenden, ebensowenig aber auch für die übrigen Sulfide, da dieselben alle Sulfat und mehr oder weniger Wasser enthalten, wie die nachfolgenden Analysen zeigten, so daß aus dem Gewichtsverlust resp. dem Rückstand im Schiffchen auf gar nichts geschlossen werden kann.

d) Wasser:

Die Bestimmung des Gehaltes an Feuchtigkeit machte ich in einem nach Dennstedtschem Prinzip zusammengestelltem Verbrennungsrohre. Eine Verbrennungsröhre beschickte ich zur Hälfte mit Bleisuperoxyd und vertrieb durch erstmaliges Ausglühen unter Durchleiten von getrockneter Luft die anhaftende Feuchtigkeit. Nach dem Erkalten brachte ich die abgewogene Substanz im Schiffchen in die Röhre vor das Bleisuperoxyd; am Ende der Röhre brachte ich einen gewogenen Chlorcalciumapparat an und erhitzte erst vorsichtig, später stärker unter gleichzeitigem Durchleiten von getrockneter Luft. Das Bleisuperoxyd hat den Zweck, den übersublimierenden Schwefel, der durch die Luft bei der hohen Temperatur oxydiert wird, als Bleisulfat festzuhalten. Die Bestimmungen scheinen sehr genau zu sein, da bei mehreren Kontrollversuchen fast genau dieselben Zahlen erzielt wurden.

e) „SO_4“:

Zur Bestimmung des Gehaltes an Sulfat im Sulfid stellte ich mir eine Bariumchloridlösung von bestimmtem Gehalt (20 ccm = 0,4780 g $BaSO_4$) dar. 20 ccm dieser Lösung verdünnte ich in einem Becherglas auf ca. 100 ccm und überdeckte letzteres mit einem durchlochten Uhrglas, durch dessen Loch auf die Oberfläche der Flüssigkeit ein lebhafter CO_2-Strom geleitet wurde, um die oxydierende Einwirkung der Luft auszuschließen. Dann erhitzte ich die Flüssigkeit zum schwachen Sieden, um alle Luft auszutreiben und gab aus einem gewogenen Wägegläschen ca. 0,5 g des Sulfids zu, erhielt einige Zeit im schwachen Sieden und ließ nun

unter fortgesetztem Aufleiten von Kohlensäure absitzen. Nach 1—2 Stunden filtrierte ich vom Niederschlag ($CuS + BaSO_4$) ab, wusch gut mit heißem Wasser nach und bestimmte im Filtrat das noch vorhandene Bariumchlorid durch Fällen mit Schwefelsäure als Bariumsulfat. Aus der Differenz konnte ich auf das vorhandene Sulfat schließen.

Zu diesem Analysengang ist zu bemerken, daß die Bestimmung von Metall und Schwefel mit den geringsten Fehlern behaftet ist, da die Methoden an sich gut sind und bei den Schwefel- und SO_4-Bestimmungen noch dazu ein kleineres Gewicht von einem größeren abgeleitet wird, die Fehler sich also verkleinern. Bei der Wasserbestimmung sind natürlich infolge der angewandten Methode auch etwa vorhandene SH- oder OH-Gruppen mitbestimmt. Die Bestimmung des SO_4-Gehaltes ist weniger genau, da bei den geringen Mengen und der Differenzmethode der relative Fehler groß wird; diese Bestimmungen sollen ja aber nur die Größenordnung des SO_4-Gehaltes kennen lehren und dazu genügen sie vollkommen, zumal bei vergleichenden Kontrollversuchen die Resultate gleich genügend übereinstimmten.

Zusammenstellung der Analysenresultate:

CuS I.

	Angewandt g		Gefunden g	= %	
1.	0,3614		0,2369 Cu	= 65,55	Cu
	0,4073		0,2666 „	= 65,46	„
2.	0,4253		1,0185 $BaSO_4$	= 32,88	S
	0,3890		0,9378 „	= 33,1	„
3.	0,5221	es fehlen	0,0109 $BaSO_4$	= 0,86	SO_4
	0,5188	„ „	0,0141 „	= 1,12	„
4.	0,6376		0,0090 H_2O	= 1,41	H_2O
	0,7586		0,0115 „	= 1,51	„

CuS II.

1.	0,4044		0,2586	Cu	= 63,95 Cu
	0,3022		0,1938	„	= 64,13 „
2.	0,3922		0,9021	$BaSO_4$	= 31,58 S
3.	0,4890	es fehlen	0,0560	„	= 4,71 SO_4
4.	0,5008		0,0095	H_2O	= 1,9 H_2O

Cu S I (kalt)			Cu S II (heiß)		
Cu	= 65,51 %		Cu	= 64,04 %	
S	= 32,66 „	Gesamt-S	S	= 30,01 „	Gesamt-S
SO_4	= 1,00 „	= 33,0 %	SO_4	= 4,71 „	= 31,58 %
H_2O	= 1,46 „		H_2O	= 1,9 „	
zus.	= 100,63 %		zus.	= 100,66 %	
Cu : S	= 1 : 0,999		Cu : S	= 1 : 0,978	

Beim Vergleich der beiden Analysen sieht man, daß beidemal das Verhältnis von Cu : S = 1 : < 1 ist; jede $CuSO_4$-Lösung enthält Cu˙, das Cu_2S gibt, so daß mehr Kupfer als Schwefel da sein muß. Brauner[1]) sagt, daß der aus Kuprisalzen durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag, abgesehen von freiem Schwefel, eine zwischen den Formeln Cu_2S und CuS variierende Zusammensetzung habe. Rössing[2]) verneint es, indem er die wiederholt bezweifelte Einheitlichkeit des Kupfersulfids beweist. Der Schwefelgehalt des heiß gefällten Präparates ist kleiner als der des anderen; dagegen ist beim CuS II der SO_4-Gehalt bedeutend höher als beim CuS I; doch darf diese Abweichung nicht ohne weiteres auf den Temperaturunterschied, der bei der Darstellung herrschte, zurückgeführt werden, da bei den folgenden Sulfiden NiS und FeS der Fall gerade umgekehrt liegt.

---

[1]) Ch. N. 74. 99.

[2]) Ch. C. 01. I. 89.

3. Extraktion der Sulfide.

a) Apparatur und Methode.

Zur Extraktion verwendete ich die von H. Rosenhaupt übernommenen Apparate, bestehend aus einer weiten Extraktionsröhre, die oben mit einem Walterschen Kühler abgeschlossen ist und am unteren verengten Teil ein kleines Kölbchen mit eingeschliffenem Halse trägt; in die Röhre war ein mit Heberröhrchen versehener Einsatz eingepaßt, welcher die mit dem Sulfid beschickte Schleicher-Schüllsche Extraktionshülse aufnahm. Mehrere solcher Apparate waren auf einem großen, eigens dafür konstruierten Wasserbad vereinigt, dessen Temperatur nach dem Siedepunkt des Extraktionsmittels reguliert wurde.

Die Extraktionen wurden ausgeführt mit frisch dargestelltem absolutem Alkohol und mit Schwefelkohlenstoff, der zur Reinigung erst mit Quecksilber geschüttelt und dann destilliert wurde. Da die Einsatzgläschen mit den Extraktionshülsen von den heißen Dämpfen des Extraktionsmittels umstrichen wurden, die sich erst weiter oben verdichteten, so hatte das Lösungsmittel im Einsatzgläschen immer annähernd seine Siedetemperatur. Die Dauer der Extraktion betrug 50—100 Stunden; da die Extraktionen wegen der Feuergefährlichkeit über Nacht unterbrochen werden mußten, war die Möglichkeit einer Oxydierung des Sulfids gegeben; doch konnte diesem Übelstand einigermaßen vorgebeugt werden, indem man darauf achtete, daß beim Unterbrechen der Extraktion die Hülse mit Lösungsmittel bedeckt war.

b) Analysen:

Nach Beendigung der Extraktionen wurden die Kölbchen vom Apparate abgenommen und zum Verdunsten des Extraktionsmittels auf ein gelinde erwärmtes Sandbad gestellt. Die verbleibende Kruste wurde mit Brom + rauchender Salpetersäure oxydiert unter Zugabe von ca. 1 g Natriumchlorid [1]), um die sich bildende Schwefelsäure beim nachfolgenden Abrauchen gebunden zu halten; nachdem zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht worden war, wurde die Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt und als Bariumsulfat bestimmt.

Häufig gingen während der Extraktion geringe Mengen des Sulfids mechanisch mit ins Kölbchen über; es wurde dann ebenso verfahren wie vorher, nach vollendeter Oxydation aber zuerst, wie früher beschrieben, das Kupfer bestimmt und darauf der Schwefel als Bariumsulfat. Die dem gefundenen Metall entsprechende Menge Schwefel, welche aus den Analysen bekannt ist, wurde vom gefundenen Gesamtschwefel abgezogen. Ein Leerversuch mit Schwefelkohlenstoff zeigte nach 100stündiger Extraktionsdauer im oxydierten Kölbcheninhalt keine Schwefelsäure, so daß in dieser Beziehung die Methode einwandfrei war. Bei späteren Extraktionen wurde auch noch das in der Hülse verbliebene extrahierte Sulfid auf das Verhältnis von Metall : Schwefel untersucht.

c) Resultate:

Die Extraktionsdauer betrug 70 Stunden.

1. CuS I mit absolutem Alkohol extrahiert:

Angewandt 1,293 g Sulfid; gefunden im Kölbchen: 0,0041 g Cu und 0,1792 g $BaSO_4$ = 0,0246 g Schwefel.

[1]) Auzenat Ch. C. 01. II. 1093: Lunge Ch. C. 02. I. 541.

Nach der Analyse des CuS I entsprechen 0,0041 g Cu = 0,0027 g S, also wurden aus 1,293 g CuS I = 0,0219 g Schwefel extrahiert = 1,69 % Schwefel.

2. CuS I mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt 2,0630 g Sulfid; gefunden im Kölbchen: kein Cu und 0,1653 g $BaSO_4$ = 0,0227 g Schwefel = 1,1 % Schwefel.

3. CuS II mit absolutem Alkohol extrahiert:

Angewandt 2,3834 g Sulfid; gefunden im Kölbchen: 0,0146 g Cu und 0,3306 g $BaSO_4$ = 0,0454 g Schwefel. Nach der Analyse des CuS II entsprechen 0,0146 g Cu = 0,0072 g S, also wurden aus 2,3834 g CuS II = 0,0382 g Schwefel extrahiert = 1,6 % Schwefel.

4. CuS II mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt 2,1537 g Sulfid; gefunden im Kölbchen: kein Cu und 0,1413 g $BaSo_4$ = 0,0194 g Schwefel = 0,9 % Schwefel.

Zusammenstellung:

	Mol. S : 1 Cu			extrahiert wurden % Schwefel mit	
	vor der Extraktion	nach der Extraktion mit			
		CS_2	Alkohol	CS_2	Alkohol
CuS I	0,999	0,964	0,957	1,1	1,69
CuS II	0,978	0,960	0,955	0,9	1,60

Die Resultate stimmen in beiden Fällen gut überein; Alkohol löst beidemal mehr Schwefel als Schwefelkohlenstoff, trotzdem letzterer das bessere Lösungsmittel ist. Aus dem kalt gefällten (CuS I) Sulfid ist

ca. 0,1% Schwefel mehr extrahiert worden als aus dem heiß gefällten, das von Anfang an weniger Schwefel enthielt.

B. Nickelsulfide.

1. Darstellung:

Ausgegangen wurde von einer $^1/_{10}$ mol. Nickellösung; die Analyse des gelösten $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ergab: 0,3156 g Ni in 1,4476 g Sulfat. Also waren für eine $^1/_{10}$ mol. Lösung 26,9 g dieses Salzes zu 1 Liter zu lösen. Zur Bindung der bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff frei werdenden Schwefelsäure wurden noch 30 g krist. Natriumacetat pro Liter zugesetzt.

a) Nickelsulfid I, kalt gefällt:

2 Liter obiger Lösung wurden in einem Rundkolben, der sich in Eis befand, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Die Weiterbehandlung geschah, wie beim CuS I beschrieben ist.

b) Nickelsulfid II, heifs gefällt:

2 Liter der obigen Lösung wurden, wie beim CuS II beschrieben ist, in der Hitze mit Schwefelwasserstoff gefällt und weiterbehandelt.

Die gepulverten Nickelsulfide hatten schwarze Farbe.

2. Analysen der Sulfide.

Die Auflösung der Nickelsulfide zwecks Analyse erfolgte in Königswasser; dem Eindampfen dieser Lösung mußte wegen der großen Neigung zum Verspritzen noch mehr Aufmerksamkeit zugewendet werden als bei den Kupfersulfiden.

a) Die Schwefel-, Sulfat- und Wasserbestimmungen erfolgten so, wie bei den Kupfersulfiden beschrieben ist.

b) Die Nickelbestimmung geschah auf elektrolytischem Wege. Zu diesem Zweck wurde das in Aqua regia gelöste Sulfid zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht, um jede oxydierende Substanz zu entfernen. Die grüne Kruste, die sich in der Kälte oder nur mit Wasser sehr langsam und unvollständig löst, wurde mit mäßig konz. Salzsäure in der Hitze gelöst, mit Wasser verdünnt, mit 5 g Ammonsulfat und 25 ccm konz. Ammoniak versetzt und bei 0,5 Amp. 3—4 Stunden lang elektrolysiert, bis die blaue Lösung farblos war und mit Schwefelammon nicht mehr reagierte.

Zusammenstellung der Analysenresultate:

NiS I.

Angewandt g		Gefunden g	= %	
0,3231		0,2006 Ni	= 62,1	Ni
0,4908		1,2546 $BaSO_4$	= 35,1	S
0,6709	es fehlen	0,0074 „	= 0,45	SO_4
0,8602		0,0161 H_2O	= 1,87	H_4O

NiS II.

0,6802		0,4296 Ni	= 63,15	Ni
0,4591		1,1803 $BaSO_4$	= 35,30	S
0,7292	es fehlen	0,0022 „	= 0,12	SO_4
0,8210		0,0104 H_2O	= 1,27	H_2O

NiS I.

Ni	= 62,1 %	
S	= 34,95 „	} Gesamt-S
SO_4	= 0,45 „	} = 35,1 %
H_2O	= 1,87 „	
zus.	= 99,37 %	

Ni : S = 1 : 1,035

NiS II.

Ni	= 63,15 %	
S	= 35,26 „	} Gesamt-S
SO_4	= 0,12 „	} = 35,3 %
H_2O	= 1,27 „	
zus.	= 99,80 %	

Ni : S = : 1,020.

Beim Vergleich der Analysen sieht man, daß beidemal das Verhältnis von Ni : S = 1 : > 1 ist und zwar ist das Verhältnis diesmal annähernd dasselbe. Der Sulfatgehalt ist beidemal sehr gering, beim

NiS II ist er etwas geringer als beim NiS I, so daß die beim CuS II gemachte gegenteilige Beobachtung wohl anderen Umständen als dem Temperaturunterschied bei der Fällung zugeschrieben werden muß[1]).

3. Extraktion der Sulfide.

a) Die Extraktionen wurden ausgeführt nach der bei den Kupfersulfiden angegebenen Methode. Die Extraktionsdauer betrug 80 Stunden.

b) Analysen:

Die Oxydation und Analyse des Kölbcheninhaltes geschah wie bei den Kupfersulfiden. Bei Anwesenheit von Nickel wurde dieses erst elektrolytisch unter Zusatz von etwas Ammonchlorid bestimmt, und dann in der vom Nickel befreiten Lösung der Schwefel nach dem Einengen und Ansäuern mit Salzsäure als Bariumsulfat.

Das extrahierte Sulfid wurde mitsammt der Extraktionshülse in einem großen Erlenmayer-Kolben mit Brom + rauchender Salpetersäure oxydiert, bis die Papierfaser ganz verschwunden war, darauf zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht und zu 500 ccm gelöst; davon wurden je 100 ccm zur Feststellung des Verhältnisses von Ni:S verwendet.

c) Resultate:

1. NiS I mit absolutem Alkohol extrahiert.

Angewandt 1,8861 g Sulfid; gefunden im Kölbchen: 0,0018 g Ni und 0,0233 g $BaSO_4$ = 0,0032 g Schwefel. Nach der Analyse des NiS I entsprechen 0,0018 g Ni = 0,001 g S; also wurden aus 1,8861 g NiS = 0,0022 g Schwefel extrahiert = 0,116% Schwefel.

[1]) Clermont und Guiot C. r. 84. 714; 85. 73.

Das Verhältnis von Ni : S im extrahierten Sulfid war Ni : S = 1 : 1,008.

2. NiS I mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt 1,9036 g Sulfid; gefunden im Kölbchen: 0,0023 g Ni und 0,0087 g $BaSO_4$ = 0,0012 g Schwefel. Nach Analyse NiS I entsprechen 0,0023 g Ni = 0,0013 g S; es wurde demnach kein Schwefel extrahiert.

Das Verhältnis von Ni : S im extrahierten Sulfid war: Ni : S = 1 : 1,029.

3. NiS II mit abs. Alkohol extrahiert:

Angewandt 2,2548 g Sulfid; gefunden im Kölbchen: kein Ni und 0,0071 g $BaSO_4$ = 0,00098 g Schwefel. Also wurden 0,044% Schwefel extrahiert.

Das Verhältnis von Ni : S im extrahierten Sulfid war: Ni : S = 1 : 1,009

4. NiS II mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt 2,4220 g Sulfid; gefunden im Kölbchen. 0,0017 g Ni und 0,0087 g $BaSO_4$ = 0,0012 g Schwefel Nach der Analyse „NiS II“ entsprechen 0,0017 g Ni = 0,0007 g S. Also wurden 0,0005 g S = 0,022% Schwefel extrahiert.

Das Verhältnis von Ni : S im extrahierten Sulfid war: Ni : S = 1 : 1,01.

Zusammenstellung:

	Mol. S : 1 Ni			extrahiert wurden % Schwefel mit	
	vor der Extraktion	nach der Extraktion mit			
		CS_2	Alkohol	CS_2	Alkohol
Ni S I	1,035	1,029	1,008	0	0,116
Ni S II	1,020	1,01	1,009	0,022	0,044

Es wiederholt sich die schon beim Kupfersulfid gemachte Beobachtung, daß der Alkohol mehr Schwefel herauslöst als der Schwefelkohlenstoff, trotzdem letztere das bessere Lösungsmittel ist. Bei drei Extraktionen hinterblieb ein Sulfid, bei dem das Verhältnis von Ni : S = 1 annähernd: 1,01 ist; das NiS I gab an Schwefelkohlenstoff gar keinen Schwefel ab. Aus dem heiß gefällten Sulfid wird hier mehr Schwefel ausgezogen als aus dem kalt gefällten, trotzdem es von Anfang an weniger Schwefel enthält.

C. Ferrosulfide.

1. Darstellung:

Als Ausgangsprodukt diente eine $^1/_{10}$ mol. Ferrosulfatlösung. 39,0 g Mohrsches Salz wurden zu 1 Liter gelöst, mit 20 ccm verd. Schwefelsäure und einigen Stückchen abgescheuerten, frisch angeätzten Blumendrahts versetzt und einige Zeit stehen gelassen, bis kein Ferrisalz mehr vorhanden war; Prüfung mit Ferrocyankali. 20 ccm der Lösung oxydiert und mit Ammoniak gefällt ergaben 0,1621 g Eisenoxyd = 5,67 g Eisen im Liter, so daß sie annähernd $^1/_{10}$ molekular war.

a) Ferrosulfid I, kalt gefällt.

2 Liter obiger Lösung wurden mit Ammoniak rasch annähernd neutralisiert und sofort unter Eiskühlung mit einer berechneten Menge frisch dargestellten Schwefelammons unter vorsichtigem Umschwenken gefällt; zum Schluß wurde noch ein geringer Überschuß von Schwefelammon zugegeben, so daß Bleipapier gebräunt wurde. Die Weiterbehandlung des Sulfids geschah wie früher beschrieben.

Das getrocknete schwarze Sulfid stellte harte

Stückchen vor, die sich sehr schwer pulvern ließen; während des Pulverns trat eine starke Erwärmung auf, wahrscheinlich infolge der großen Affinität zum Luftsauerstoff. Bei späteren Versuchen leitete ich während des Pulverns getrocknete Kohlensäure auf, wodurch eine Erwärmung ganz vermieden wurde.

b) Ferrosulfid II, heifs gefällt.

Die $^1/_{10}$ mol. Eisenlösung wurde, wie eben beschrieben, aus Mohrschem Salz dargestellt. 20 ccm der Lösung oxydiert und mit Ammoniak gefällt ergaben 0,1544 g Eisenoxyd = 5,4 g Eisen im Liter, so daß sie annähernd $^1/_{10}$ molekular war.

2 Liter dieser Lösung wurden rasch auf ca. 95° erwärmt, mit Ammoniak neutralisiert und mit der berechneten Menge frisch dargestellten Schwefelammon gefällt; die Weiterbehandlung geschah wie früher.

Das getrocknete Sulfid stellte schwarze harte Stückchen vor, die sich schwer pulvern ließen; durch Aufleiten von trockener Kohlensäure während des Pulverns blieb eine Erwärmung fast ganz aus.

2. Analyse:

Beim Analysieren der Eisensulfide bemerkte ich, daß beim Übergießen mit Königswasser im ersten Augenblick ein Geruch nach Schwefelwasserstoff auftrat, daß also nicht sofortige Oxydation stattfand. Um nun etwa gebildeten Schwefelwasserstoff zu zerstören, verfuhr ich derart, daß ich zu dem angefeuchteten Sulfid zuerst einige Tropfen Brom gab und wartete, bis der ganze Kolben mit Bromdämpfen erfüllt war; darauf erst gab ich rauchende Salpetersäure zu, worauf nach kurzem Aufbrausen Lösung erfolgt war; die Bromdämpfe haben den Zweck, etwaigen Schwefel-

wasserstoff zu oxydieren. Nachdem die Lösung zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht und mit Wasser in ein Becherglas gespült war, wurde zuerst das Eisen mit Ammoniak gefällt und als Eisenoxyd bestimmt, und im Filtrat davon nach dem Einengen der Schwefel wie bisher als Bariumsulfat. Die Sulfat- und Wasserbestimmung wurde wie bisher ausgeführt.

Zusammenstellung der Analysenresultate:

FeS I.

Angewandt g		Gefunden g		= %	
0,3160		0,2390	Fe_2O_3	= 52,9	Fe
0,6952		1,7441	$BaSO_4$	= 34,45	S
0,9537	es fehlen	0,1663	„	= 7,17	SO_4
1,0562		0,0792	H_2O	= 7,5	H_2O

FeS II.

0,3251		0,2687	Fe_2O_3	= 57,81	Fe
0,6546		1,6952	$BaSO_4$	= 35,56	S
0,8002	es fehlen	0,0283	„	= 1,45	SO_4
0,8340		0,0424	H_2O	= 5,08	H_2O

FeS I.			FeS II.		
Fe = 52,90 %			Fe = 57,81 %		
S = 32,04 „	} Gesamt-S		S = 35,08 „	} Gesamt-S	
SO_4 = 7,17 „	} = 34,45 %		SO_4 = 1,45 „	} = 35,56 %	
H_2O = 7,55 „			H_2O = 5,08 „		
zus. = 99,61 %			zus. = 99,42 %		
Fe : S = 1 : 1,135			Fe : S = 1 : 1,072.		

Beim Vergleich der Analysen sieht man, daß beidemal das Verhältnis von Fe : S = 1 : > 1 ist; beim kalt gefällten FeS ist der Schwefel noch mehr vorherrschend. Bedeutende Unterschiede zeigen sich im Sulfatgehalt; das FeS I zeigt einen viermal größeren Sulfatgehalt, so daß die beim CuS II gemachte gegenteilige Beobachtung dem Temperaturunterschied während der Fällung nicht zugeschrieben werden kann. Auffallend ist der sehr

hohe Gehalt an Wasser, nachdem die Präparate doch bei Siedetemperatur getrocknet und im Schwefelsäureexsikkator aufbewahrt wurden. Das Wasser ist demnach offenbar nicht anhaftend, sondern fest gebunden, vielleicht in Gestalt von SH- oder OH-Gruppen[1]).

3. Extraktion der Sulfide:

a) Die Extraktionen wurden, wie früher schon beschrieben, ausgeführt. Wegen der heftigen Selbsterwärmung des Sulfids, wahrscheinlich infolge Oxydation, mußten die Extraktionshülsen sofort nach der Wägung im Einsatz mit dem jeweiligen Extraktionsmittel übergossen werden. Bei den früheren Versuchen sahen wir, daß der Alkohol, trotzdem er für Schwefel das schlechtere Lösungsmittel ist, jedesmal mehr Schwefel herauslöste als der Schwefelkohlenstoff. Der Grund dafür konnte im Temperaturunterschied während der Extraktion liegen, da ja der Apparatur entsprechend das mit dem Sulfid in Berührung stehende Lösungsmittel annähernd seine Siedetemperatur hatte, oder in der Natur des Lösungsmittels, da ja der Alkohol Hydroxylgruppen enthält, der Schwefelkohlenstoff nicht. Zur Aufklärung dieses Unterschiedes wurden neben den bisherigen Versuchen noch Extraktionen mit frisch destilliertem über metallischem Natrium getrocknetem Benzol ausgeführt.

b) Die Oxydation und Analysierung des Kölbcheninhaltes wurde, wie bei den Kupfersulfiden beschrieben, ausgeführt. Bei etwaiger Anwesenheit von Eisen wurde dieses erst als Eisenoxyd bestimmt und im Filtrat davon der Schwefel als Bariumsulfat gefällt und gewogen.

[1]) Lindner und Harold, Ch. N. 61. 200.

Zur Analysierung der extrahierten Sulfide wurden die Extraktionshülsen zuerst in einer im Luftbad auf ca. 70—80° erwärmten Röhre, durch die ein gleichmäßiger Strom getrockneter Kohlensäure ging, getrocknet; beim Trocknen an der Luft trat nämlich infolge Oxydation sehr starke Erwärmung ein, und Rosenhaupt hat sogar beobachtet, daß die Oxydation oft bis zum spontanen Verglimmen führte. Zur Feststellung des Verhältnisses von Fe : S wurde von dem getrockneten extrahierten Sulfid je eine gleichmäßige Probe auf die oben beschriebene Art analysiert.

c) Resultate:

Die Extraktion wurde erst nach 130 Extraktionsstunden abgebrochen, da auch Rosenhaupt so lange extrahiert hatte.

1. FeS I mit absolutem Alkohol extrahiert:

Angewandt 2,1232 g Sulfid; gefunden im Kölbchen: 0,0023 g Fe aus 0,0033 g Fe_2O_3, und 0,0669 g S aus 0,4872 g $BaSO_4$. Nach der Analyse: FeS I entsprechen 0,0023 g Fe = 0,0015 g Schwefel. Also wurden 0,0654 g = 3,08 % Schwefel extrahiert.

Das Verhältnis von Fe : S im extrahierten Sulfid war: Fe : S = 1 : 0,998 aus 0,2393 g Fe_2O_3 : 0,6981 g $BaSO_4$.

2. FeS I mit Benzol extrahiert:

Angewandt 2,105 g Sulfid; gefunden im Kölbchen: kein Eisen und 0,0638 g S aus 0,4647 g $BaSO_4$, also wurden 3,03 % Schwefel extrahiert.

Das Verhältnis von Fe : S im extrahierten Sulfid war: Fe : S = 1 : 1,004 aus 0,3315 g Fe_2O_3 : 0,9728 g $BaSO_4$.

3. FeS I mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt 2,5788 g Sulfid: gefunden im Kölbchen: Kein Fe und 0,0397 g S aus 0,2891 g $BaSO_4$, also wurden extrahiert: 1,58 % Schwefel.

Das Verhältnis von Fe : S im extrahierten Sulfid war: Fe : S = 1 : 1,048 aus 0,2873 g Fe_2O_3 und 0,8802 g $BaSO_4$.

4. FeS II. mit Alkohol extrahiert.

Angewandt 1,7714 g Sulfid; gefunden in Kölbchen: kein Fe und 0,0407 g S aus 0,2964 g $BaSO_4$; also wurden extrahiert 2,297 % Schwefel.

Das Verhältnis von Fe : S im extrahierten Sulfid war: Fe : S = 1 : 0,988 aus 0,2460 g Fe_2O_3 und 0,7105 g $BaSO_4$.

5. FeS II mit Benzol extrahiert:

Angewandt 2,0986 g Sulfid; gefunden im Kölbchen: kein Fe und 0,0671 g S aus 0,4887 g $BaSO_4$; also wurden extrahiert: 3,19 % Schwefel.

Das Verhältnis von Fe : S im extrahierten Sulfid war: Fe : S = 1 : 0,976 aus 0,3032 g Fe_2O_3 : 0,8650 g $BaSO_4$.

6. FeS II mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt 2,2968 g Sulfid; gefunden im Kölbchen: keine Fe und 0,0333 g S aus 0,2425 g $BaSO_4$; also wurden extrahiert 1,45 % Schwefel.

Das Verhältnis von Fe : S im extrahierten Sulfid war: Fe : S = 1 : 1,014 aus 0,3432 g Fe_2O_3 : 1,0173 g $BaSO_4$.

	Mol. S : 1 Fe				extrahiert wurden % Schwefel mit		
	vor der Extraktion	nach der Extraktion mit					
		Alkohol	Benzol	CS_2	Alkohol	Benzol	CS_2
Fe S I	1,135	0,998	1,004	1,048	3,08	3,03	1,58
Fe S II	1,072	0,988	0,976	1,014	2,297	3,19	1,45

Wieder löst der Alkohol mehr Schwefel heraus als der Schwefelkohlenstoff; beim FeS I zeigt die Benzolextraktion dieselben Resultate wie die Alkoholextraktion, beim FeS II steht sie an der Spitze. Der Temperaturunterschied während der Extraktion bedingt also diese verschiedenen Resultate, nicht der Charakter des Lösungsmittels, da Alkohol und Benzol annähernd dieselben Siedepunkte haben, Schwefelkohlenstoff aber bedeutend niedriger siedet. Auffallend ist das Verhältnis von Fe : S = 1 : 1,048 im FeS I, da alle übrigen extrahierten Sulfide ein Verhältnis von Fe : S = 1: annähernd 1, so daß man unter Berücksichtigung etwaiger kleiner Fehler, die durch die gebräuchlichen Analysen und die Art der Methode bedingt sind, wohl sagen kann, daß durch die verwendeten Extraktionsmittel aller Schwefel bis zu einem Verhältnis von Fe : S = 1 : 1 entzogen wird. Dasselbe läßt sich vielleicht von den Nickelsulfiden sagen; auch hier nähert sich das Verhältnis von Ni : S = 1 : 1; doch ist der Schwefelgehalt durchgängig etwas größer als 1. Bei den Kupfersulfiden haben wir gerade den umgekehrten Fall; hier finden wir das Verhältnis von Cu : S : 1 : 0,96 im Mittel, also den Schwefelgehalt durchgängig kleiner als 1; doch war hier schon vor der Extraktion der Schwefelgehalt etwas kleiner als 1.

Diese erste Versuchsreihe bewies die Brauchbarkeit der angewandten Methoden und führte zu dem bemerkenswerten Ergebnis:

1. daß die Sulfide selbst nach dem Trocknen bei 100° noch Wasser enthalten;

2. daß bei der Extraktion die Temperatur eine Rolle spielt;

3. daß schon die Temperatur bei der Fällung von

Einfluß ist[1]), indem die heiß gefällten Sulfide weniger Schwefel enthalten als die kalt gefällten;

4. daß nicht aller herausgelöste Schwefel schon frei vorgelegen haben kann, denn sonst hätte Schwefelkohlenstoff nicht weniger lösen können als Benzol.

Zur Deutung der andern beobachteten Erscheinungen war es notwendig, die Versuchsbedingungen schärfer zu definieren.

Zweite Versuchsreihe.

Zur weiteren Klärung der Fragen, die aus der ersten Versuchsreihe entstanden sind, wurde der Darstellung und Vorbereitung der Präparate zur Extraktion größere Sorgfalt zugewandt. Bisher wurden die „getrockneten" Sulfide zur Extraktion verwendet, also war während der Trocknung unvermeidliche Gelegenheit zur Oxydation gegeben. Außerdem aber konnte die lange Dauer des Trocknens (ca. 20 Stunden) und die während desselben herrschende Temperatur von ca. 100° die Sulfide wesentlich beeinflussen und verändern. Auch wäre es denkbar, daß infolge der langen Einwirkung der hohen Temperatur mit dem Kohlensäurestrom etwas Schwefel oder eventuell SH-Gruppen mitgenommen würden, oder aber daß die Bindungen im Sulfidmolekül gelockert und so bei der Extraktion mehr Schwefel gelöst würde, als dies sonst der Fall wäre. Versuche mit heiß gefällten Sulfiden unterblieben von nun an, da sich bei der ersten Versuchsreihe für die Extraktion kein wesentlicher Unterschied zwischen ihnen gezeigt hatte.

---

[1]) Clermont, Guiot C. r. 84. 714; 85. 73.

A. Kupfersulfide.

1. Darstellung:

Die Darstellung erfolgte von nun an derart, daß das Sulfid wie bisher gefällt, dann aber in hohen Stehzylindern durch wiederholtes Schütteln und Dekantieren mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen wurde; dann wurde es auf der Nutsche gesammelt und unter fortwährendem Bedeckthalten mit Schwefelwasserstoffwasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion gewaschen. Die zuerst durchgehende Flüssigkeit war farblos; die späteren Anteile dagegen stellten eine durch kolloidales Kupfer gelbgrün gefärbte Flüssigkeit vor; sie wurde auf ihren Gehalt an Kupfer und Schwefel analysiert. Zuletzt wurde das feuchte Sulfid zur völligen Verdrängung des Wassers mit ungefähr 400 ccm absolutem Alkohol gewaschen; auch dieses Waschwasser war durch kolloidales Kupfer stark gefärbt und wurde deshalb analysiert.

Das so erhaltene alkoholfeuchte Sulfid wurde nun zu den verschiedenen Versuchen verteilt:

1. 2 Proben zur Feststellung des Verhältnisses von Cu : S.

2. 2 Proben zur Bestimmung des Gehaltes an schon gebildetem Sulfat.

3. Die zur Extraktion nötigen Proben wurden in die bereit gehaltenen Hülsen gebracht und sofort mit dem jeweiligen Extraktionsmittel übergossen.

4. Der Rest wurde wie bisher im Kohlensäurestrom getrocknet und im Exsikkator gut verschlossen aufbewahrt.

Zur Verwendung kam eine Auflösung von 49,9 g des schon für CuS I und CuS II verwendeten Kupfer-

sulfats zu 2 Liter unter Zugabe von 10 ccm konz. Schwefelsäure, um die Hydrolyse des Kupfersulfats zurückzudrängen. 20 ccm der (Cu-)Lösung ergaben bei der Analyse 0,1268 g Cu, so daß die Lösung im Liter = 6,34 g Kupfer enthielt, also fast genau $^1/_{10}$ molekular war.

2. Analysen:

Die Ausführung der Analysen blieb dieselbe wie bisher, doch zerfiel sie jetzt in die Analysierung:

a) des alkoholfeuchten Sulfids und zwar:
   α) des Verhältnisses von Cu : S;
   β) des Sulfatgehaltes;
b) des trockenen Sulfids (auf Cu, S, SO_4, H_2O);
c) der Waschwässer.

ad a. α). Die 2 Proben zur Bestimmung des Verhältnisses von Cu : S wurden im Erlenmayer-Kolben mit Brom + rauchender Salpetersäure oxydiert und zuerst das Kupfer elektrolytisch und darauf in der eingedampften und mit konz. Salzsäure zweimal abgerauchten Lösung der Schwefel als Bariumsulfat bestimmt.

Gefunden	I. Probe:	II. Probe:
	Cu = 0,2081 g	Cu = 0,3601 g
	S = 0,1062 g (0,7732 g $BaSO_4$)	S = 0,1831 g (1,3340 g $BaSO_4$)
	Cu : S = 1 : 1,012	Cu : S = 1 : 1,009

im Mittel Cu : S = 1 : 1,01.

β) Der Sulfatgehalt wurde wie bisher bestimmt, doch war die Menge des verwendeten Sulfids nicht bekannt, da vom ungewogenen feuchten Sulfid ausgegangen wurde. Nach 1—2stündigem Stehen filtrierte ich deshalb die Barytlösung ab, sammelte das Sulfid auf dem Filter und wusch es mit heißem Wasser gut aus. Im Filtrat bestimmte ich das noch vorhandene

Bariumchlorid als Bariumsulfat; das Filter mit dem Kupfersulfid wurde oxydiert und auf Kupfer analysiert. Die Analyse a hat aber das Verhältnis von Cu : Gesamt-S ergeben, so daß man aus der gefundenen Menge Cu die angewandte Menge wasserfreien Sulfids berechnen und auf diese die Menge „SO_4“ beziehen kann.

I. Probe:

es fehlen 0,0011 g $BaSO_4$
gefunden 0,2750 g Cu; dazu
gehören 0,1400 g S (Cu : S = 1 : 1,01)

zusammen = 0,4150 g Sulfid

Also enthält das Sulfid
0,109 % SO_4.

II. Probe:

es fehlen 0,0012 g $BaSO_4$
gefunden 0,1618 g Cu; dazu
gehören 0,0824 g S (Cu : S = 1 : 1,01)

zusammen = 0,2442 g Sulfid

Also enthält das Sulfid
0,202 % SO_4
im Mittel 0,155 % SO_4.

Der Sulfatgehalt ist so gering, daß er bei der Berechnung fast unberücksichtigt bleiben kann.

Das feuchte Sulfid CuS III a hat demnach die Zusammensetzung:

Cu = 66,2 %
S = 33,65 „ } Gesamt-S
SO_4 = 0,155 „ } = 33,71 %

zus. = 100,005

Cu : S = 1 : 1,01.

Bei zweckmäßiger Behandlung läßt sich daher ein Sulfid mit sehr wenig Sulfat erhalten.

b) Zusammensetzung des getrockneten Sulfids CuS III b:

Angewandt g		Gefunden g		= %	
0,2880		0,1862	Cu	= 64,83	Cu
0,3293		0,2130	„	= 64,88	„
0,2880		0,6955	$BaSO_4$	= 33,16	S
0,3293		0,7918	„	= 33,09	„
0,7549	es fehlen	0,0169	„	= 0,92	SO_4
0,8168	„ „	0,0188	„	= 0,97	„
0,5279		0,0068	H_2O	= 1,28	H_2O
0,4499		0,0051	„	= 1,1	„

Cu	= 64,85 %	
S	= 32,78 „	Gesamt-S
SO_4	= 0,95 „	= 33,09 %
H_2O	= 1,19 „	
Summa	= 99,77	

Cu : S = 1 : 1,012

gegen 1 : 0,978 bezw. 1 : 0,999 bei der ersten Versuchsreihe.

Ein Vergleich der beiden Analysen zeigt, daß das Verhältnis von Kupfer : Gesamtschwefel gleich geblieben, daß aber der Gehalt an „SO_4“ beim CuS III b bis fast auf 1 % gestiegen ist. Auffallend ist der Wassergehalt von 1,2 %, da doch das Sulfid mit absolutem Alkohol behandelt und längere Zeit (4 Std.) bei ca. 100° getrocknet war; man muß deshalb annehmen, daß das Wasser wohl fester gebunden und nicht bloß anhaftend vorhanden ist.

Ein Vergleich des CuS III b mit den Sulfiden CuS I und CuS II zeigt, daß bei dem jetzigen Verfahren der Schwefelgehalt etwas größer ist und über 1 bleibt. Dies muß mit der langen Dauer des Erhitzens beim Trocknen der Sulfide I und II zusammenhängen.

c) In wieweit der Sulfatgehalt des CuS III a durch Oxydation entstanden oder von Anfang an als basische

Verbindung vorhanden war, kann vielleicht durch die analytische Untersuchung der Waschwässer aufgeklärt werden.

α) Die wässerigen Anteile: ca. 500 ccm des durch kolloidales Kupfer gelbgrün gefärbten Schwefelwasserstoffwaschwassers wurden auf dem Wasserbad eingedampft und darauf wie bisher oxydiert und auf Kupfer und Schwefel analysiert.

Gefunden 0,0109 g Cu und 0,0072 g S aus 0,0531 g $BaSO_4$.

$$Cu : S = 1{,}0 : 1{,}32.$$

Die vorstehende Analyse des CuS III a ergab das Verhältnis Cu : S = 1 : 1,01; da nun Wasser kaum Schwefel gelöst haben kann, so muß man diesen Überschuß an Schwefel als Schwefelsäure, von der ursprünglichen Lösung herrührend, ansprechen mit der Einschränkung, daß ein Teil davon dem Schwefelwasserstoff des Waschwassers infolge Oxydation durch die Luft entstammen kann. Auffallend ist die geringe Menge des gefundenen Kupfers, da die starke Färbung der Lösung mehr Kupfer hätte erwarten lassen.

β) Die alkoholischen Anteile: Die ersten 100 ccm des alkoholischen Waschwassers wurden weggegossen, da sie noch beträchtliche Mengen des ersten enthielten; die nun folgenden Anteile ca. 300 ccm wurden zur Analyse verwendet, indem sie auf dem Wasserbad eingedampft, darauf oxydiert und analysiert wurden.

Gefunden: 0,0122 g Cu und 0,0216 g S aus 0,1575 g $BaSO_4$.

$$Cu : S = 1 : 3{,}52.$$

Es ist demnach mehr Substanz und davon dreimal mehr Schwefel, als dem gefundenen Kupfer ent-

spricht, ins Waschwasser übergegangen, nämlich 0,0154 g Schwefel mehr. Der Alkohol hat also direkt Schwefel aufgelöst. Diese 0,0154 g Schwefel auf das ganze aus 2 Litern Ausgangslösung erhaltene Kupfersulfid (berechnet 19,1 g) umgerechnet, ergeben, daß 0,078 % Schwefel durch das Auswaschen mit Alkohol herausgelöst wurden, ein so kleiner Betrag, daß er bei der weiteren Berechnung nicht in Betracht gezogen wird. Diese Behandlung der Sulfide mit Alkohol verursacht demnach keine merkliche Veränderung ihrer Zusammensetzung.

3. Extraktion der Sulfide:

Die Extraktionen wurden, wie bisher, mit absolutem Alkohol; Benzol und Schwefelkohlenstoff ausgeführt, doch wurden jetzt nicht die getrockneten Sulfide, sondern die alkoholfeuchten verwendet. Infolgedessen war die Menge des verwendeten Sulfids an sich nicht bekannt; da man aber durch die nachträgliche Analyse die Menge des Metalls erfährt, und das Verhältnis von Cu : S im feuchten Sulfid analytisch bestimmt ist, so kann man aus dem Metall die Menge der angewandten Substanz einwandfrei berechnen.

Der Kölbcheninhalt wurde wie bisher analysiert. Das extrahierte Sulfid wurde zur Analysierung mit samt der Hülse, nach dem Trocknen im Kohlensäurestrom, mit Brom + rauchender Salpetersäure bis zum Zerstören der Papierfaser oxydiert und zu 1 Liter gelöst; je 100 ccm davon wurden zur Bestimmung des Gehaltes an Cu und S verwendet. Die Extraktionsdauer betrug 120 Stunden und verteilte sich auf ca. 3 Wochen.

a) CuS III a mit Alkohol extrahiert:

100 ccm ergaben: 0,1469 g Cu und 0,0730 g S aus 0,5317 g $BaSO_4$; also im extrahierten Sulfid Verhältnis von Cu : S = 1 : 0,986.

Im ganzen wurden

gefunden: 1,469 + 0,0008 = 1,4698 g Cu,
dazu gehören nach Analyse: CuS III a 0,7483 g S,
zusammen = 2,2181 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen: 0,0008 g Cu und 0,0217 g S aus 0,1583 g $BaSO_4$. Nach der Analyse CuS III a entsprechen 0,0008 g Cu = 0,0004 g S; also wurden aus 2,2181 g Sulfid 0,0217 — 0,0004 = 0,0213 g S extrahiert = 0,96 % Schwefel.

b) CuS III a mit Benzol extrahiert:

100 ccm ergaben: 0,1452 g Cu und 0,0720 g S aus 0,5244 g $BaSO_4$; also ist im extrahierten Sulfid das Verhältnis von Cu : S = 1 : 0,984.

Im ganzen gefunden 1,4520 + 0,0101 = 1,4621 g Cu,
dazu gehören nach Analyse „CuS III a“ 0,7444 g S,
zusammen = 2,2065 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen: 0,0101 g Cu und 0,0304 g S aus 0,2214 g $BaSO_4$. Nach Analyse CuS III. a entsprechen 0,0101 g Cu = 0,0052 g S; also wurden 0,0252 g S = 1,14 % Schwefel extrahiert.

c) CuS III a mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

100 ccm ergaben: 0,1209 g Cu und 0,0606 g S aus 0,4416 g $BaSO_4$; also ist im extrahierten Sulfid das Verhältnis von Cu : S = 1 : 0,995.

Im ganzen wurden

gefunden 1,2090 + 0,0038 = 1,2128 g Cu,
dazu gehören nach Analyse „CuS III. a“ 0,6175 g S,
zusammen = 1,8303 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen: 0,0038 g Cu und 0,0162 g S aus 0,1180 g $BaSO_4$. Nach Analyse CuS III a entsprechen 0,0038 g Cu = 0,0019 g S, also wurden 0,0143 g S = 0,78 % Schwefel extrahiert.

Zusammenstellung:

	Mol S : 1 Cu				extrahiert wurden % Schwefel mit		
	vor der Extraktion	nach der Extraktion mit					
		Alkohol	Benzol	CS_2	Alkohol	Benzol	CS_2
CuS III a	1,01	0,986	0,984	0,995	0,96	1,14	0,78
CuS I	0,999	0,957	—	0,964	1,69	—	1,1
CuS II	0,978	0,955	—	0,960	1,60	—	0,9

Ein Überblick zeigt, daß auch hier weniger als 1 Mol. Schwefel nach der Extraktion hinterbleibt, so daß eine besondere Eigenschaft des Kupfersulfids vorliegt. Schon Brauner hat beobachtet daß aus Cuprisalzlösungen mit Schwefelwasserstoff ein Sulfid mit einer Zusammensetzung zwischen Sulfür und Sulfid entsteht[1]). Gegenüber den Extraktionen des CuS I und II ist jetzt gleichmäßig weniger Schwefel herausgelöst worden, so daß das Verhältnis von Cu : S nach der Extraktion entsprechend höher geblieben ist. Es ist dies ein deutlicher Beweis dafür, daß nicht das Extraktionsmittel dabei die Rolle spielt, sondern hauptsächlich die Temperatur, der das Sulfid vor oder während der Extraktion ausgesetzt ist. Auch hier zeigt sich wieder, daß die höher siedenden Lösungsmittel wie Alkohol und Benzol, die in der gewöhn-

[1]) Ch. N. 74. 99.

lichen Praxis wohl kaum als Lösungsmittel für Schwefel verwendet werden, mehr Schwefel herauslösen, als das ideale Lösungsmittel, der Schwefelkohlenstoff. Außerdem wurde bei den letzten Versuchen mit feuchten Sulfiden im Vergleich zu den früheren durchweg „weniger“ Schwefel herausgelöst und zwar unverkennbar deshalb, weil das Sulfid, im feuchten Zustand zur Extraktion verwendet, nie so hohen Temperaturen ausgesetzt war, wie die Sulfide der ersten Reihe, die im Wasserbad getrocknet und erst dann extrahiert wurden. Es scheint deshalb eine Lockerung der Bindungen im Sulfidmolekül stattzufinden, die mit steigender Temperatur wächst.

Als weiterer Beweis für die Anschauung wurde nachstehender Versuch 1) unternommen.

1,4550 g des getrockneten Sulfids „CuS III b“ wurden in ein dickwandiges Röhrchen gebracht, das zur möglichsten Vermeidung einer Oxydation mit Kohlensäure gefüllt wurde; das obere Ende wurde dann zu einer Kapillare ausgezogen, und durch längeres Aufleiten von Kohlensäure die Luft möglichst verdrängt. Dann wurde das Röhrchen bis zu einem Druck von 15—20 mm evakuiert, zugeschmolzen und ca. 5 Stunden im Luftbad auf ca. 160—180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Röhrchen zerschlagen, und die Trümmer samt Inhalt wie bisher mit Benzol 60 Stunden lang extrahiert. 100 ccm ergaben 0,0942 g Cu und 0,0459 g Schwefel; also ist im extrahierten Sulfid das Verhältnis von Cu : S = 1 : 0,967. Gefunden im Kölbchen kein Cu und 0,0236 g S aus 0,1717 g $BaSO_4$; also wurden extrahiert = 1,62 % Schwefel.

Es ist daraus zu sehen, daß bei steigender Temperatur immer mehr Schwefel frei wird, der durch die

Extraktionsmittel entzogen werden kann. Doch dürfte diese Anschauung nur für das Kupfersulfid gelten, da dieses beim Erhitzen unter Abgabe von Schwefel in die niedrigere Sulfidform, das Sulfür, übergeht, wie nachstehender Versuch 2) zeigte:

0,5988 g des getrockneten Sulfids „CuS III b“ wurden im Schiffchen in eine schwer schmelzbare Röhre gebracht und im Kohlensäurestrom bei offenem Brenner bis zum konstanten Gewicht erhitzt; es sublimiert Schwefel weg, der sich an den kälteren Teilen des Rohres ansetzt. Der Gewichtsverlust betrug 0,1102 g = 18,4 %.

Das Schiffchen wurde nun samt Inhalt in ein Becherglas gebracht, oxydiert und auf den Gehalt an Cu : S analysiert.

Gefunden: 0,3879 g Cu und 0,1029 g S.

$$Cu : S = 2 : 1{,}052.$$

Es ist zweifellos, daß hierbei Sulfür entsteht, so daß also im Kupfersulfid die eine Hälfte des Schwefels lockerer gebunden ist. Daß nicht genau ein Verhältnis von $Cu : S = 2 : 1$ erhalten wurde, beruht wohl darauf, daß das im CuS III b enthaltene Sulfat ($Cu : SO_4 = 1 : 1$) nicht verändert wird; es muß daher das Verhältnis von $Cu : S = 2 : > 1$ gefunden werden.

Diese beiden Versuche gaben Veranlassung, auch Extraktionen solcher höher erhitzter Sulfide vorzunehmen.

d) Extraktion des erhitzten Sulfids „CuS IV“.

1. Darstellung:

2,2110 g CuS III b wurden in einem schwer schmelzbaren Röhrchen in eine kleine Aufschlußröhre aus schwer schmelzbarem Glas gebracht, die mit Kohlen-

säure gefüllt wurde; die Röhre wurde mit einem Gummistopsel, der ein Röhrchen mit Glashahn trägt, verschlossen und bis zu 15 mm Druck evakuiert. Das obere Ende der Aufschlußröhre war durch Umwickeln mit einem feuchten Läppchen gekühlt, das untere Ende, wo das kleine Röhrchen samt Inhalt lag, wurde mit einer leuchtenden Breitflamme erhitzt, erstmals $^1/_2$ Stunde lang. Zuerst setzten sich einige Wassertröpfchen in der Röhre an, dann bildete sich ein dicker Ring von sublimiertem Schwefel. Zwischen Pumpe und Röhre war noch eine größere leere Flasche eingeschaltet, um beim Öffnen des Hahnen den Lufteintritt besser regulieren zu können, da sonst die Substanz zerstäubt. Das Füllen der Röhre mit Kohlensäure, das Evakuieren und Erhitzen wurde in derselben Weise wiederholt bis zum konstanten Gewicht des Röhrchens. Nach der dritten Wägung blieb das Gewicht konstant; es fand ein Gewichtsverlust statt von 0,4111 g = 18,6 %. Aus Versuch 2 war das Verhältnis von Cu : S in dem erhitzten Sulfid „CuS IV“ = Cu : S = 2 : 1,052 gefunden worden.

e) CuS IV mit Schwefelkohlenstoff extrahiert.

Die Extraktion wurde wie bisher ausgeführt und dauerte 80 Stunden.

Die Analyse des Kölbcheninhaltes bewies, daß kein Schwefel extrahiert worden war; selbst nach 12stündigem Stehen war kein Niederschlag von Bariumsulfat zu sehen.

B. Ferrosulfide.

1. Darstellung:

50 g reines Ferrosulfat wurden in einem mit Bunsenventil verschlossenen Kolben in ca. 500 ccm

Wasser gelöst und nach Zugabe von 10 ccm konz. Schwefelsäure mit einigen angeätzten Eisendrahtspiralen warm digeriert, bis mit Ferrocyankali keine Blaufärbung mehr auftrat. Dann wurde die Lösung rasch durch Glaswolle gegossen, mit vorher ausgekochtem Wasser zu 2 Liter ausgefüllt und mit Ammoniak neutralisiert, bis sich die ersten Flöckchen von Eisenhydroxydul bildeten; diese wurden mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure wieder gelöst, und 20 ccm der Lösung analysiert.

Gefunden: 0,2303 g Fe_2O_3 = 8,05 g Eisen in 1 Liter = annähernd $^1/_7$ molekular.

Diese Lösung wurde mit der annähernd berechneten Menge frisch dargestellten Schwefelammons gefällt; zum Schluß wurde ein geringer Überschuß von Schwefelammon zugegeben, so daß Bleipapier gebräunt wurde. Der Niederschlag wurde im Stehzylinder erst mit schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen und dann, wie beim CuS III beschrieben, auf der Nutsche mit Schwefelwasserstoffwasser und darauf mit Alkohol behandelt; die Waschwässer wurden wieder getrennt aufgefangen und analysiert.

Das alkoholfeuche Präparat wurde, wie beim CuS III beschrieben, für die einzelnen Versuche verteilt.

2. Analysen:

Der Gang der Analysen blieb derselbe wie bei den Ferrosulfiden der ersten Versuchsreihe.

a) Das Verhältnis von Fe : S im feuchten Sulfid FeS III a:

Gefunden: 0,1473 g Fe aus 0,2106 g Fe_2O_3 und 0,0979 g S aus 0,7129 g $BaSO_4$; Fe : S = 1 : 1,158.

b) „SO_4"-Gehalt des FeS III a:

Es fehlen 0,0025 g $BaSO_4$; gefunden 0,1820 g Fe aus 0,2601 g Fe_2O_3; dazu gehören nach Analyse a: 0,1209 g S = zusammen 0,3029 g Sulfid; also enthält das Sulfid = 0,339 % SO_4.

Das feuchte Sulfid FeS III a hat demnach die Zusammensetzung:

Fe	= 59,94 %	
S	= 39,71 „	} Gesamt-S
SO_4	= 0,34 „	} = 39,83 %
zusammen	= 99,99 %	

Fe : S = 1 : 1,158.

Der Sulfatgehalt ist wieder sehr gering; auch hier darf man annehmen, daß die Umwandlung des Sulfats in das Sulfid nicht vollkommen stattgefunden hat, und somit noch Reste basischer Sulfate vorliegen.

c) Zusammensetzung des getrockneten Sulfids FeS III b.

Angewandt g		Gefunden g		= %
0,6454		0,5155	Fe_2O_3	= 55,87 Fe
0,4844		0,3882	„	= 56,06 „
0,6454		1,7340	$BaSO_4$	= 36,89 S
0,4844		1,3020	„	= 36,91 „
0,9005	es fehlen	0,0330	„	= 1,50 SO_4
0,9833		0,0576	H_2O	= 5,86 H_2O
1,0690		0,0638	„	= 5,97 H_2O

Fe	= 55,97 %	
S	= 36,40 „	} Gesamt-S
SO_4	= 1,50 „	} = 36,9 %
H_2O	= 5,9 „	
zusammen	= 99,77 %	

Fe : S = 1 : 1,150

Ein Vergleich der beiden Zusammenstellungen zeigt, daß das Verhältnis von Fe : S von 1 : 1,158 auf 1 : 1,150 gefallen ist, daß also das FeS III b durch das Trocknen etwas Schwefel verloren hat; derselbe müßte also als Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure

entwichen sein. Umgekehrt ist während des Trocknens der Sulfatgehalt des FeS III b von 0,34 % auf 1,5 %, was nur der oxydierenden Einwirkung der Luft zugeschrieben werden kann. Auffallend ist wieder der hohe Wassergehalt, der schon bei den Ferrosulfiden der ersten Versuchsreihe gefunden wurde; doch kamen diese bei der ganzen Darstellung nur mit Wasser in Berührung. Das FeS III wurde aber zum Schluß mit 400 ccm absoluten Alkohols gewaschen, so daß sicher alles mechanisch anhaftende Wasser entfernt war; man muß deshalb annehmen, daß das noch gefundene Wasser fest gebunden ist und zum Molekül gehört, z. B. als SH- oder OH-Gruppen.

Auffallend ist ferner, daß das Verhältnis von Fe : S = 1 : 1 in bezug auf Schwefel bedeutend überschritten ist; ein ähnliches Verhalten zeigen die Ferrosulfid I und II.

d) Untersuchung der Waschwässer.

1. Der wässerigen Anteile: Vom Verschwinden der Schwefelsäurereaktion an wurden beim Waschen mit Schwefelwasserstoffwasser auf der Nutsche die Waschwässer fraktioniert aufgefangen; die aufgefangenen Anteile waren klar, durch kolloidales Eisen aber dunkelgrün bis violettrot schillernd gefärbt. Die ersten 300 ccm ergaben nach dem Eindampfen und Oxydieren bei der Analyse:

0,0036 g Eisen und 0,0068 g Schwefel.

Fe : S = 1 : 3,3.

Die nächsten 300 ccm, die ebenso dunkel gefärbt waren, ergaben:

0,0037 g Eisen und 0,0046 g Schwefel.

Fe : S = 1 : 2,16.

Diese Abnahme des Schwefels darf wohl dem Verschwinden der Schwefelsäure zugeschrieben werden.

2. 300 ccm der alkoholischen Anteile wurden, wie beim CuS III beschrieben, erhalten; sie waren nicht so dunkel gefärbt wie die wässerigen Anteile und ergaben:

0,0039 g Eisen und 0,0036 g Schwefel.

$$Fe : S = 1 : 1{,}6.$$

Die dunkle Färbung der Lösungen hätte mehr Eisen erwarten lassen. Bemerkenswert ist, daß der Eisengehalt in den 3 Waschwässern gleich bleibt, während der Schwefelgehalt gleichmäßig abnimmt. Dies steht im Widerspruch zu den Analysen der Waschwässer bei den Kupfersulfiden, bei denen umgekehrt im wässerigen Filtrat weniger Schwefel war als im alkoholischen. Es liegen also noch spezifische Einflüsse vor. Sicher ist aber, daß eine Oxydation der Sulfide bei der Darstellung und beim Auswaschen nur in sehr geringem Maße stattfindet. Der über das Verhältnis von $Fe : S = 1 : 1{,}158$ in den wässerigen Anteilen gefundene Schwefel darf wohl als Schwefelsäure, herrührend von der ursprünglichen Lösung, angesehen werden, mit der Einschränkung, daß ein Teil davon dem Schwefelwasserstoff des Waschwassers und der Rest dem Sulfid selbst entstammt infolge Oxydation durch die Luft. Man darf auch wohl annehmen, daß die allerletzten Anteile des wässerigen Waschwassers ein kleineres Verhältnis von $Fe : S$ als $1 : 1{,}6$ hatten, wie es beim alkoholischen gefunden wurde, da ja der Schwefelgehalt andauernd abnimmt. Denn durch die Behandlung mit Alkohol muß infolge der schwefellösenden Wirkung desselben der Schwefelgehalt gestiegen sein, hier auf $1 : 1{,}6$. Im ganzen wurden im

alkoholischen Anteil 0,0036 g Schwefel gefunden, wovon noch nach dem Verhältnis von Fe : S = 1 : 1,158 ein Teil abgeht, also so wenig Schwefel, daß er für die weitere Berechnung gar nicht in Betracht kommt. Die Behandlung mit Alkohol verursacht demnach auch hier keine merkliche Veränderung in der Zusammensetzung des Sulfids.

3. Extraktionen des alkoholfeuchten Sulfids:

Die Extraktionen des Sulfids geschahen mit absolutem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, wie beim CuS III beschrieben. Auch die Analysen sowohl des extrahierten Sulfids als des Kölbcheninhaltes wurden wie dort ausgeführt und berechnet.

a) FeS IIIa mit Alkohol extrahiert:

Der Versuch erlitt eine Störung dadurch, daß durch einen kleinen Riß im Kühler etwas Wasser in die Hülse gekommen war; dies wurde nach 40 Extraktionsstunden bemerkt. Wie lange die Extraktion unter diesen veränderten Bedingungen fortgegangen war, konnte nicht genau festgestellt werden, immerhin mehrere Stunden lang. Sie wurde sofort unterbrochen und Hülse wie Extrakt analysiert. Die Extraktionshülse enthielt, nachdem sie wie bei FeS I und II getrocknet worden war, eine rotbraune Substanz.

100 ccm ergaben: 0,1812 g Fe_2O_3 = im ganzen 1,2676 g Eisen; Schwefel war nach erfolgter Oxydation nicht vorhanden, da mit Bariumchlorid kein Niederschlag entstand.

Gefunden im Kölbchen: Kein Fe und 0,8246 g S aus 6,002 g $BaSO_4$. Nach der Analyse des FeS IIIa gehören zu den gefundenen 1,2676 g Fe = 0,8421 g S,

zusammen = 2,1097 g Sulfid; also wurden extrahiert: 39,1% Schwefel.

Das Wasser scheint demnach wohl unter Mithilfe der oxydierenden Wirkung der Luft[1]) das Sulfid derart zu zersetzen, daß das Metall oxydiert wird wohl zu Hyroxyd[2]) und der freigewordene Schwefel extrahiert werden kann; und zwar wurde der Schwefel nicht etwa während der Extraktion zu Schwefelsäure oxydiert, sondern als Schwefel extrahiert, der in dicken Krusten im Kölbchen saß[3])

Es ist demnach bei der Verwendung der Extraktionsmittel sehr darauf zu achten, daß sie so gut wie möglich von Feuchtigkeit befreit sind. Der absolute Alkohol wurde immer durch mehrstündiges Erhitzen über Ätzkalk am Rückflußkühler und darauffolgende Destillation gewonnen. Das Benzol wurde erst mit Chlorcalcium getrocknet, darauf destilliert und durch Einpressen von metallischem Natrium völlig entwässert und vor der Verwendung filtriert. Der Schwefelkohlenstoff wurde erst mit Quecksilber längere Zeit geschüttelt, abgegossen und über frisch geglühtem Chlorcalcium getrocknet und destilliert. Die Extraktionsapparate wurden an den Verschlüssen mit Kollodium gedichtet und nach außen durch ein Chlorcalciumröhrchen abgeschlossen.

Die bei diesem gestörten Versuch gemachten Beobachtungen geben vielleicht eine Erklärung dafür, daß fast nach allen bisherigen Extraktionen das Verhältnis von Metall : Schwefel = 1 : < 1 gefunden wurde;

---

[1]) Gedel, Journ. f. Gasbeleucht. 48, 400 u. 428.

[2]) Wagner, Ding. p. J. 7. 192. 131.

[3]) Wagner, Ding. p. J. 7. 192. 131.

denn alle Sulfide enthielten ja Wasser, das in gleicher Art, nur seiner geringen Menge entsprechend, schwächer gewirkt haben muß.

b) **FeS III a mit Benzol extrahiert:**

Die Extraktionsdauer betrug 40 Stunden, da die Extraktion zusammen mit dem gestörten Versuch eingestellt wurde.

100 ccm ergaben 0,10983 g Fe aus 0,1570 g Fe_2O_3 und 0,0617 g S aus 0,4493 g $BaSO_4$; also ist im extrahierten Sulfid das Verhältnis von Fe : S = 1 : 0,979.

Zu den gefundenen 1,0983 g Fe gehören nach der Analyse des FeS III a 0,7297 g S

zusammen = 1,8280 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen: kein Fe und 0,104 g S aus 0,7573 g $BaSO_4$; also wurden 5,69% Schwefel extrahiert.

c) **FeS III a mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:**

Die Extraktionsdauer betrug 40 Stunden.

100 ccm ergaben: 0,1709 g Fe_2O_3 = 0,11956 g Fe und 0,4946 g $BaSO_4$ = 0,06791 g S; also ist im extrahierten Sulfid das Verhältnis von Fe : S = 1 : 0,99.

Zu den gefundenen 1,1956 g Fe gehören nach der Analyse des FeS III a 0,7943 g S

zusammen = 1,9899 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen: kein Fe und 0,1004 g S aus 0,7313 g $BaSO_4$; also wurden 5,05% Schwefel extrahiert.

Zusammenstellung:

	Mol S : 1 Fe				extrahiert wurden % Schwefel mit		
	vor der Extraktion	nach der Extraktion mit					
		Alkohol	Benzol	CS_2	Alkohol	Benzol	CS_2
Fe S III	1,158	0,000	0,979	0,99	39,1	5,69	5,05
Fe S I	1,135	0,998	1,004	1,048	3,08	3,03	1,58
Fe S II	1,072	0,988	0,976	1,014	2,297	3,19	1,45

Es wiederholt sich wieder die bis jetzt gemachte Beobachtung, daß das Benzol, trotzdem es das schlechtere Lösungsmittel ist, wieder mehr Schwefel herauslöst als der Schwefelkohlenstoff. Die Tatsache, daß der Temperaturunterschied während der Extraktion diese verschiedenen Extraktionsresultate bedingt, kann aus den Beobachtungen der Alkoholwasserextraktion dahin erweitert werden, daß auch die vorhandenen geringen Mengen Wasser bei der verschiedenen Extraktionswirkung der Lösungsmittel mitspielen; denn man kann sich leicht erklären, daß Wasser bei höherer Temperatur, wie bei den Alkohol- und Benzolextraktionen, stärker zersetzend auf das Sulfid einwirkt, als bei niedriger Temperatur, wie bei der Schwefelkohlenstoffextraktion. Es dürfte dies eine gute Erklärung sein für die bis jetzt gemachte Beobachtung, daß der Schwefelkohlenstoff, trotzdem er das bessere Lösungsmittel ist, immer am wenigsten Schwefel extrahiert hat.

Auch hier wurden Versuche angeschlossen mit Präparaten, die vor der Extraktion verschieden hoch erhitzt worden waren.

d) **Extraktion des im geschlossenen Röhrchen erhitzten FeS III b = FeS IV:**

Parallelversuch zu Versuch I von CuS III b.

2,3324 g FeS III b wurden in ein dickwandiges evakuiertes Röhrchen, wie dort beschrieben, eingeschmolzen, ungefähr 5 Stunden auf ca. 160—180° erhitzt und nach dem Erkalten mit Benzol extrahiert; die Extraktion dauerte 60 Stunden.

100 ccm ergaben: 0,12986 g Fe aus 0,1856 g Fe_2O_3 und 0,07339 g S aus 0,5345 g $BaSO_4$; also ist im extrahierten Sulfid das Verhältnis von Fe : S = 1 : 0,985.

Gefunden im Kölbchen: kein Fe und 0,1162 g S aus 0,8460 g $BaSO_4$; also wurden 4,98% Schwefel extrahiert.

Diesem auf ca. 180° erhitzten Sulfid wurden demnach bei der Extraktion nicht mehr Schwefel entzogen, als bei den Extraktionen von FeS III a; auch ist das Verhältnis von Fe : S des extrahierten FeS IV annähernd gleich wie das der extrahierten Proben von FeS III a. Es ist demnach die bei dem CuS III b gemachte Beobachtung, daß das auf ca. 180° erhitzte Sulfid bei der Extraktion mehr Schwefel abgab, nur für die Kupfersulfide gültig, da diese unter Abgabe von Schwefel in ein niedrigeres Sulfid übergehen können.

e) **Extraktion des im CO_2-Strom höher erhitzten FeS III b = FeS V.**

a) Darstellung:

3,4114 g FeS III b wurden in einem schwer schmelzbaren Röhrchen in Kohlensäureatmosphäre eingeschlossen, evakuiert und bis zum konstanten Gewicht mit der leuchtenden Breitflamme erhitzt, wie es bei CuS IV beschrieben ist. In der großen Röhre schlägt

sich ziemlich viel Wasser nieder, darauf bildet sich ein dünner Ring von Schwefel. Der Gewichtsverlust betrug 0,3814 g = 11,18%. Davon kommen nach der Analyse des FeS III b 5,9% als Wasser in Anrechnung.

b) Die Analyse des FeS V ergab aus 0,3610 g: 0,2277 g Fe aus 0,3255 g Fe_2O_3 und 0,1314 g S aus 0,9572 g $BaSO_4$. Fe : S = 1 : 1,006.

c) Extraktion des FeS V.

Der Rest des erhitzten Sulfids wurde in die Extraktionshülse gebracht und mit Schwefelkohlenstoff 60 Stunden lang extrahiert. Die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab, daß kein Schwefel extrahiert worden war, da selbst nach 12stündigem Stehen kein Niederschlag von Bariumsulfat zu sehen war.

Präparate, die auf Temperatur zwischen den beiden gewählten erhitzt worden wären, hätten natürlich Zwischenwerte ergeben. Besondere Versuche in der Richtung erschienen unnötig.

C. Ferrisulfide.

1. Fe_2S_3 1 aus Ferrichloridlösung dargestellt.

Ausgegangen wurde von einer zweifach molekularen Lösung des „$FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ „Kahlbaum“, dessen Analyse ergeben hatte:

20,46% Fe und 38,24% Cl; Fe : Cl = 1 : 2,946; es war das beste der vier von mir untersuchten Eisenchloride.

Über Eisenchloride:

Eine Arbeit über das Verhalten von einfach- und mehrfach molekularen Ferrichloridlösungen gegen Temperatureinflüsse gab Veranlassung, zunächst einige im Handel vorkommende Ferrichloride zu analysieren.

Ich untersuchte vier verschiedene Produkte und gebe nachstehend die gefundenen Resultate. Die Ausführung der Analysen geschah teils gewichtsanalytisch teils titrimetrisch.

Die Eisenbestimmungen wurden wie gewöhnlich in salzsaurer Lösung ausgeführt durch Fällen mit Ammoniak. Die Chlorbestimmungen als „Chlorsilber" geschahen teils in der ursprünglichen Lösung, also ohne das Eisen entfernt zu haben, teils im Filtrat der Eisenfällungen; natürlich wurde dann die Eisenfällung in salpetersaurer Lösung vorgenommen. Ein geringer Säurezusatz zu den für die Eisenfällung bestimmten Portionen war nötig, da ja die Fällung in der Hitze geschieht; durch das Erhitzen fallen aber aus neutralen Eisenlösungen Niederschläge von unbekannter Zusammensetzung aus, die sehr leicht Chlor gebunden halten könnten.

Die titrimetrische Eisenbestimmung geschah derart, daß in einem Sendtner-Kolben zu einer Lösung von 2 g Jodkali in 100 g Wasser 10 ccm verdünnte Schwefelsäure und darauf die abgemessene Menge der zu untersuchenden Eisenlösung zugegeben wurde. Nach 12stündigem Stehen des gut verschlossenen Kolbens wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung unter Anwendung von Stärkelösung als Judikator titriert; die Natriumthiosulfatlösung war gegen frisch geschmolzenes, reinstes Kaliumbichromat eingestellt und erwies sich zufällig als $^1/_{10}$ normal (24,764 g in 1 Liter).

Die titrimetrische Chlorbestimmung geschah derart, daß zu der zu untersuchenden Lösung $^1/_{10}$ Normalsilberlösung im Überschuß zugegeben wurde; der Überschuß derselben wurde unter Anwendung von Eisenammoniakalaun als Indikator mit Rhodanammon-

lösung von bekanntem Gehalt zurücktitriert. Der Gehalt der Silberlösung war gewichtsanalytisch bestimmt = 16,993 g $AgNO_3$ in 1 Liter = $^1/_{10}$ normal.

1. Eisenchlorid ($FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$) „Kahlbaum".

Die Chlorbestimmungen wurden ausgeführt, ohne das Eisen entfernt zu haben, mit Ausnahme der letzten.

a) 1,0371 g Eisenchlorid gelöst zu 100 ccm.

Aus 20 ccm wurden gefunden 0,0608 g Fe_2O_3 = 20,51 % Fe
„ 20 „ „ „ 0,3224 g AgCl = 38,41 „ Cl
zu 20 „ „ verbraucht 7,6 ccm $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ = 20,48 % Fe.

b) 5,0098 g Eisenchlorid gelöst zu 500 ccm.

Zu 20 ccm wurden verbraucht 21,5 ccm $^1/_{10}$ $AgNO_3$ = 38,04 % Cl
aus 20 „ „ gefunden 0,0584 g F_2O_3 = 20,39 % Fe
im Filtrat davon wurden gefunden 0,3100 g AgCl = 38,25 % Cl.
im Mittel: 20,46 % Fe und 38,24 % Cl.
Fe : Cl = 1 : 2,946.

2. Eisenchlorid sublimiert „Kahlbaum".

Mit Ausnahme der letzten wurden die Chlorbestimmungen ausgeführt, ohne das Eisen entfernt zu haben.

a) 0,9891 g Eisenchlorid gelöst zu 100 ccm.

Zu 20 ccm wurden verbraucht 12,15 ccm $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ = 34,32 % Fe
aus 20 „ „ gefunden 0,5092 g AgCl = 63,65 % Cl.

b) 3,2551 g Eisenchlorid gelöst zu 500 ccm.

Zu 20 ccm wurden verbraucht 7,97 ccm $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$ = 34,21 % Fe
aus 40 „ „ gefunden 0,1265 g Fe_2O_3 = 33,98 % Fe
„ 20 „ „ „ 0,3358 g AgCl = 63,69 % Cl
„ 20 „ „ „ 0,0636 g Fe_2O_3 = 34,17 % Fe
im Filtrat davon wurden gefunden 0,3370 g AgCl = 63,97 % Cl
im Mittel: 34,17 % Fe und 63,77 % Cl.
Fe : Cl = 1 : 2,942.

3. Eisenchlorid ($FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$) „Hennis".

Dieses Präparat wurde in der Firma „Redecker und Hennis in Nürnberg" zur Tintenfabrikation ver-

wendet. Das Chlor wurde im Filtrat vom Eisen bestimmt.

0,9020 g Eisenchlorid wurden gelöst zu 100 ccm.
Aus 20 ccm wurden gefunden 0,0528 g Fe_2O_3 = 20,478 % Fe
im Filtrat davon „ „ 0,2764 g AgCl = 37,97 „ Cl.
Fe : Cl = 1 : 2,922.

4. Eisenchlorid ($FeCl_3$ 6 H_3O,,) Laboratorium Erlangen".

Das Chlor wurde im Filtrat vom Eisen bestimmt. 0,9196 g Eisenchlorid wurden zu 100 ccm gelöst.

aus 20 ccm wurden gefunden 0,0528 g F_2O_3 } = 20,045 % Fe
„ 20 „ „ „ 0,0526 „ „ }
in den Filtraten „ „ 0,2753 „ AgCl } = 37,03 % Cl
„ „ 0,2757 „ „ }
Fe : Cl = 1 : 2,912.

Sehr auffallend ist bei all diesen untersuchten Eisenchloriden, daß der Chlorgehalt um ein Beträchtliches kleiner ist als der Formel $FeCl_3$ entspricht; wie der Vergleich der Molekularverhältnisse zeigt, kommen beim Eisenchlorid 4. z. B. auf 1 Mol. Eisen = 55,88 g Fe nur 103,23 g Chlor anstatt, wie berechnet, 106,36 g Chlor; es fehlen also auf 1 Mol. Eisenchlorid = 3,13 g Chlor. Das dreiwertige Eisen scheint demnach einen Teil des Chlors nicht stark gebunden zu halten. Wenn man in ein Gefäß, das Eisenchlorid enthält, hineinriecht, so fühlt man stehende Dämpfe; es scheint demnach, daß das Chlor in Form von Salzsäure abgegeben wird und dementsprechend das Chlorid immer basischer wird. H. Linke hat nach fast 2 Jahren das Eisenchlorid „Kahlbaum" 1., welches inzwischen in der mit Korkstopfen verschlossenen Flasche stand, wieder untersucht und findet, daß während dieses Zeitraumes der Chlorgehalt ganz beträchtlich gesunken ist gegen früher; er fand das Verhältnis von Fe : Cl = 1 : 2,890.

Daraus erklärt sich auch, daß beim Erhitzen der Lösungen dieser Präparate Trübung eintritt durch Ausscheidung von basischen Verbindungen. So wurde z. B. die einfach molekulare Lösung des Eisenchlorids 1. „Kahlbaum“ beim langsamen Erhitzen immer dunkler, bis bei 98—99° Trübung eintrat; die filtrierte Lösung zeigte ein Verhältnis von Fe : Cl = 1 : 2,9654. Der Chlorgehalt ist demnach gestiegen; es muß also ein chlorärmeres Produkt ausgefallen sein. Diese Tatsache stimmt auch mit unsern Anschauungen, daß bei der Bildung basischer Salze ein Teil der Säure z. B.

$$Fe\begin{cases} Cl + H|OH \\ Cl \\ Cl \end{cases}$$

durch OH-Gruppen ersetzt wird, so daß Salzsäure in die Lösung geht, während ein chlorärmeres basisches Produkt niederfällt.

1. Darstellung:

100 ccm der zweifach molekularen Lösung des Eisenchlorid 1. „Kahlbaum“ wurden auf 2 Liter verdünnt und 20 ccm davon zur Gehaltsbestimmung des Eisens analysiert; gefunden 0,1618 g Fe_2O_3 = 5,66 g Fe im Liter; die Lösung war also annähernd $^1/_{10}$ molekular.

Das Sulfid wurde bei Zimmertemperatur aus dieser Lösung durch rasches Zugeben einer annähernd berechneten Menge frisch bereiteter Schwefelammonlösung gefällt; zum Schluß wurde ein geringer Überschuß von Schwefelammon zugegeben, so daß Bleipapier eben gebräunt wurde. Der Niederschlag wurde nach dem ersten Absitzen in einem hohen Stehzylinder mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen; nach dem Absitzen war die überstehende Lösung stark gelb ge-

färbt. Zum Schluß wurde das Sulfid auf der Nutsche gesammelt und hier, wie schon beschrieben, erst mit Schwefelwasserstoffwasser und darauf mit 400 ccm absoluten Alkohols gewaschen. Das so erhaltene alkoholfeuchte Sulfid wurde wie früher in entsprechenden Portionen zu den verschiedenen Versuchen verteilt.

2. Analysen:

a) Verhältnis von Fe:S im feuchten Sulfid = Fe_2S_3 I a.

I. Probe, gefunden: 0,1102 Fe aus 0,1575 g Fe_2O_3 und 0,1038 g S aus 0,7560 g $BaSO_4$; Fe : S = 2 : 3,286.

II. Probe, gefunden: 0,1017 g Fe aus 0,1454 g Fe_2O_3 und 0,0964 g S aus 0,7022 g $BaSO_4$; Fe : S = 2 : 3,304

im Mittel Fe : S = 2 : 3,295 (1 : 1,6475).

b) „SO_4"-Gehalt des Fe_2S_3 I a.

Es fehlen 0,0023 g $BaSO_4$; gefunden 0,1748 g Fe aus 0,2498 g Fe_2O_3; dazu gehören nach Analyse a) 1652 g S = zusammen, 0,3400 g Sulfid; also enthält das Sulfid 0,278 % SO_4.

Das feuchte Fe_2O_3 I a hat demnach die Zusammensetzung:

Fe	= 51,312 %	
S	= 48,409 „	Gesamt-S
SO_4	= 0,278 „	= 48,502 %
zusammen	= 99,999 %	
Fe : S	= 2 : 3,295 (1 : 1,6475).	

Zusammensetzung des getrockneten Fe_2S_3 Ib.

Angewandt g	Gefunden g	= %
0,3790	0,2549 Fe_2O_3	= 47,05 Fe
0,3685	0,2486 „	= 47,2 „
0,3790	1,1994 $BaSO_4$	= 42,46 S
0,3685	1,1443 „	= 42,62 „
0,4202	es fehlen 0,0116 „	= 1,14 SO_4
0,8273	0,0802 H_2O	= 9,69 H_2O
0,7814	0,0746 „	= 9,55 „

Fe	= 47,12 %	
S	= 42,16 „	Gesamt-S
SO_4	= 1,14 „	= 42,54 %
H_2O	= 9,62 „	
zusammen	= 100,04 %	

Fe : S = 2 : 3,14 (1 : 1,57).

Das Sulfid stellte schwarze metallisch glänzende Stückchen vor, die sich ohne Selbsterwärmen leicht pulvern ließen.

Ein Vergleich der beiden Zusammenstellungen zeigt, daß das Verhältnis von Fe : S von 2 : 3,295 auf 2 : 3,14 gefallen ist, daß also das Fe_2S_3 I b durch das Trocknen etwas Schwefel, eventuell als SH-Gruppen, verloren hat, wie schon bei FeS III beobachtet wurde. Umgekehrt ist während des Trocknens der Sulfatgehalt des Fe_2S_3 I b von 0,278 % auf 1,14 % gestiegen, was nur der oxydierenden Einwirkung der Luft zugeschrieben werden kann. Da auch hier in dem aus Eisenchlorid gefällten Sulfid Sulfat enthalten ist, so findet in der Tat eine geringe Oxydation statt. Auffallend ist wieder der hohe Wassergehalt, der gegen die früheren Beobachtungen noch gestiegen ist, trotzdem das Sulfid wie dort mit Alkohol behandelt worden war; man muß deshalb das gefundene Wasser als zum Molekül gehörig, als SH- oder OH-Gruppen ansehen. Auch hier ist wieder, wie schon bei FeS I, II und III gefunden wurde, nach den Verhältniszahlen von Fe : S = 2 : 3,295 und 2 : 3,14 der Schwefelgehalt vorherrschend, während doch dem verwendeten Ausgangsmaterial entsprechend und nach der Art der Darstellung ein Verhältnis von Fe : S = 2 : 3,0 zu erwarten war. Ja, man könnte vielleicht weniger Schwefel erwarten, da doch bei der Darstellung etwas überschüssiges Schwefelammon vorhanden war und

dieses Schwefel löst; andererseits kann ein Plus an Schwefel so erklärt werden, daß während der Darstellung etwas vom Schwefelammon oder vom Schwefelwasserstoff durch die oxydierende Wirkung der Luft oxydiert wurde; doch scheinen die Mengen an überschüssigem Schwefel für diese Erklärung sehr reichlich zu sein.

3. Extraktion des alkoholfeuchten Sulfids.

Die Extraktionsdauer betrug 40 Stunden.

a) Fe_2S_3 I a mit Benzol extrahiert:

100 ccm ergaben: 0,09731 g Fe aus 0,1391 g Fe_2O_3 und 0,0549 g S aus 0,4000 g $BaSO_4$; Fe : S = 1 : 0,984. Zu den gefundenen 0,9731 g Fe gehören nach der Analyse des Fe_2S_3 I a 0,9198 g S

zusammen = 1,8929 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen: unwägbare Spuren Eisen und 0,3628 g S aus 2,6466 g $BaSO_4$; also wurden 19,17 % Schwefel extrahiert.

b) Fe_2S_3 I a mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

100 ccm ergaben: 0,0790 g Fe aus 0,1130 g Fe_2O_3 und 0,04487 g S aus 0,3268 g $BaSO_4$; also ist im extrahierten Sulfid das Verhältnis von Fe : S = 1 : 0,99.

Zu den gefundenen 0,7900 g Fe gehören nach der Analyse des Fe_2S_3 I a = 0,7467 g S

zusammen = 1,5367 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen: kein Fe und 0,2702 g S aus 1,9688 g $BaSO_4$; also wurden 17,58 % Schwefel extrahiert.

Zusammenstellung:

	Mol S : 1 Fe			extrahiert wurden % Schwefel mit	
	vor der Extraktion	nach der Extraktion mit Benzol	nach der Extraktion mit CS_2	Benzol	CS_2
Fe_2S_3 I a	1,6475	0,984	0,99	19,17	17,58

Ein Vergleich der Resultate zeigt, daß wieder das Benzol mehr Schwefel extrahiert hat. Überraschend ist, daß so große Mengen Schwefel extrahiert werden, und daß das Verhältnis von Fe : S im extrahierten Sulfid wieder unter $1 : < 1$ liegt. Man kann deshalb annehmen, daß das entstandene Sesquisulfid durch die höhere Temperatur während der Extraktion nach der Gleichung $Fe_2S_3 = 2\,FeS + S$ zersetzt wird, so daß der frei gewordene Schwefel extrahiert werden kann.

Wenn man bei der Analyse des Fe_2S_3 I a das Verhältnis von Fe : S auf 2 : 3 reduziert, so findet man das Verhältnis von 51,312 % Fe : 44,16 % S, also einen Überschuß von 48,5– 44,16 = 4,34 % Schwefel. Dieser überschüssige Schwefel wird bei der Extraktion mitextrahiert; zieht man deshalb die 4,34 % Schwefel von den jeweiligen Extraktionsresultaten ab, z. B.:

$$19{,}17 - 4{,}34 = 14{,}83; \quad \frac{14{,}83}{44{,}16} = \frac{1}{2{,}9} \text{ und}$$

$$17{,}58 - 4{,}34 = 13{,}24; \quad \frac{13{,}24}{44{,}16} = \frac{1}{3{,}3},$$

so findet man, daß außer dem überschüssigen Schwefel im Mittel $^1/_3$ des noch vorhandenen Schwefels extra-

hiert wird, daß somit Fe : S im Verhältnis von annähernd 1 : 1 hinterbleibt[1]).

Die Frage, ob der überschüssige Schwefel in dem gefällten Sulfid einer Oxydation zugeschrieben werden müsse oder nicht, konnte vielleicht entschieden werden, wenn man zum Vergleich das Ferrisulfid statt aus Eisenchlorid aus Eisennitrat darstellte. Hier war ja noch durch die Gegenwart von Salpetersäure bezw. von Nitraten weitere Gelegenheit, zur Oxydation geboten, so daß hier ein beträchtlich höherer Gehalt an Schwefel zu erwarten war.

II. Fe_2S_3 II aus Ferrinitratlösung dargestellt.

1. Darstellung:

Ausgegangen wurde von reinem Ferrinitrat „Kahlbaum", dessen Eisengehalt zu 13,85 % gefunden wurde. 80,7 g dieses Salzes wurden zu 2 Liter gelöst, und 20 ccm davon zur Bestimmung des Eisens analysiert; gefunden: 0,1582 g Fe_2O_3 = 5,53 g Fe in 1 Liter; die Lösung war annähernd $^1/_{10}$ molekular.

Die Fällung des Sulfids geschah mit frisch dargestellter Schwefelammonlösung, wie bei Fe_2S_3 I beschrieben ist, ebenso die Weiterbehandlung und Verteilung desselben zu den einzelnen Versuchen.

2. Analysen:

a) Verhältnis von Fe : S im alkoholfeuchten Sulfid = Fe_2S_3 II a:

I. Probe, gefunden: 0,1363 g Fe aus 0,1948 g Fe_2O_3 und 0,1351 g S aus 0,9840 g $BaSO_4$; Fe : S = 1 : 1,728.

---

[1]) Gedel, Journ. für Gasbeleuchtung 48. 400 u. 428.

II. Probe, gefunden: 0,1247 g Fe aus 0,1782 g Fe_2O_3 und 0,1242 g S aus 0,9048 g $BaSO_4$; Fe : S = 1 : 1,737 im Mittel Fe : S = 2 : 3,465.

b) „SO_4"-Gehalt des Fe_2S_3 II a.

Es fehlen 0,0027 g $BaSO_4$; gefunden 0,1942 g Fe aus 0,2776 g Fe_2O_3; dazu gehören nach Analyse a): 0,1930 g S = zusammen 0,3872 g Sulfid; also enthält das Sulfid = 0,287 % SO_4.

Das alkoholfeuchte Fe_2S_3 II a hat demnach die Zusammensetzung:

Fe	= 50,055 %	
S	= 49,657 „	Gesamt-S
SO_4	= 0,287 „	= 49,752 %
zusammen	= 99,999 %	
Fe : S	= 2 : 3,465	(1 : 1,7325).

Zusammensetzung des getrockneten Sulfids = Fe_2S_3 II b:

Angewandt g	Gefunden g		= %
0,3350	0,2172	Fe_2O_3	= 45,36 Fe
0,4063	0,2628	„	= 45,25 „
0,3350	1,0690	$BaSO_4$	= 43,82 S
0,4063	1,2918	„	= 43,66 „
0,6056	es fehlen 0,0147	„	= 0,99 SO_4
0,5858	0,0592	H_2O	= 10,1 „
0,5132	0,0513	„	= 9,99 „

Fe	= 45,3 %	
S	= 43,41 „	Gesamt-S
SO_4	= 0,99 „	= 43,74 %
H_2O	= 10,00 „	
zusammen	= 99,70 %	
Fe : S	= 2 : 3,366	(1 : 1,683).

Das erhaltene Sulfid war schwarz, metallisch glänzend und ließ sich viel schwerer pulvern als das Fe_2S_3 I b; es war härter. Ein Selbsterwärmen an der

Luft wie beim Ferrosulfid war nicht zu bemerken, da eine Verbindung des dreiwertigen Eisens vorliegt.

Ein Vergleich der beiden Zusammenstellungen bestätigt das beim Fe_2S_3 I Erläuterte. Der Schwefelgehalt ist im Vergleich zum Chloridpräparat um ca. 1,25 % höher, eine deutliche Wirkung der NO_3-Ionen; indessen ist die Vermehrung eine wenig beträchtliche. Auch hier kann der Gehalt an „SO_4" nur durch Oxydation entstanden sein. Die Mengen von 0,278 % beim Chlorid und 0,287 % beim Nitratpräparat stimmen vorzüglich überein und geben einen Maßstab für die Menge „SO_4", die während der Arbeit durch Oxydation entstehen kann. Dabei ist zu bedenken, daß Eisensulfide leicht oxydierbar sind.

3. Extraktion des alkoholfeuchten Sulfids Fe_2S_3 II a.

Die Extraktionsdauer betrug 40 Stunden.

a) Fe_2S_3 II a mit Benzol extrahiert:

Auch bei diesem Versuch drang in die Hülse und ins Kölbchen etwas Wasser ein, wahrscheinlich vom Kühlwasser herrührend; wie lange die Extraktion unter diesen veränderten Bedingungen fortgegangen war, konnte nicht festgestellt werden; immerhin mehrere Stunden lang. Die getrocknete Extraktionshülse enthielt eine rotbraune Substanz, die analysiert wurde.

100 ccm ergaben: 0,07562 g Fe aus 0,1081 g Fe_2O_3 und keinen Schwefel, da mit Bariumchlorid kein Niederschlag entstand; zu den gefundenen 0,7562 g Fe gehören nach der Analyse des Fe_2S_3 II a 0,7516 g S

zusammen = 1,5078 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen: kein Fe und 0,7377 g S aus 5,373 g $BaSO_4$; also wurden 48,93 % Schwefel extrahiert.

Dieser Versuch bestätigt die bei FeS III a gemachten Erfahrungen über die zersetzende Wirkung des Wassers unter Beihilfe des Luftsauerstoffs.

b) **Fe_2S_3 II a mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:**

100 ccm ergaben: 0,08563 g Fe aus 0,1224 g Fe_2O_3 und 0,04814 g S aus 0,3506 g $BaSO_4$; Fe : S = 1 : 0,98. Zu den gefundenen 0,8563 g Fe gehören nach der Analyse des Fe_2S_3 II a 0,8511 g S

zusammen = 1,7074 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen: kein Fe und 0,3420 g S aus 2,4908 g $BaSO_4$; also wurden 20,03 % Schwefel extrahiert.

c) Ergänzungsversuch für die gestörte Benzolwasserextraktion.

Fe_2S_3 II b (getrocknet) mit Benzol extrahiert.

Die Extraktionsdauer betrug 60 Stunden.

Angewandt 2,2022 g Fe_2S_3 II b; gefunden im Kölbchen: kein Fe und 0,4114 g S aus 2,9961 g $BaSO_4$; also wurden 18,68 % Schwefel extrahiert.

Die Analyse des extrahierten Sulfids ergab das Verhältnis von Fe : S = 1 : 0,972 aus 0,1368 g Fe_2O_3 und 0,3928 g $BaSO_4$.

Zum Vergleich mit den andern Versuchen muß hier auf „H_2O und SO_4“ freie Substanz d. h. auf Fe umgerechnet werden.

2,2022 g Fe_2S_3 II b enthalten 0,9976 g Fe; dazu gehören nach d. Analyse des Fe_2S_3 II b 0,9632 g S

zusammen = 1,9608 g Sulfid.

Es wurden also aus 1,9608 g Sulfid 0,4114 g Schwefel extrahiert = 20,98 % Schwefel.

Zusammenstellung:

	Mol S : 1 Fe			extrahiert wurden % Schwefel mit	
	vor der Extraktion	nach der Extraktion mit Benzol	nach der Extraktion mit CS_2	Benzol	CS_2
Fe_2S_3 II a	1,7325	0,000	0,98	48,93	20,03
Fe_2S_3 II b	1,683	0,972	—	corrig. 20,98	—

Die Benzolextraktion des Fe_2S_3 II a scheidet bei einem Vergleich natürlich aus. Es zeigt sich wieder, daß das Benzol mehr Schwefel extrahiert hat, trotzdem diesmal ein an Schwefel etwas ärmeres Sulfid zum Vergleich extrahiert wurde. Das Verhältnis von Fe : S in den extrahierten Sulfiden ist wieder annähernd 1 : 1; es gilt deshalb das bei Fe_2S_3 I Gesagte auch hier.

Rechnet man bei beiden Sulfiden das Verhältnis von Fe : S auf 2 : 3 um, so findet man für:

Fe_2S_3 II a = 43,07 % Schwefel + 6,68 % übersch. Schwefel

Fe_2S_3 II b = 38,98 % „ + 4,76 % „ „

Nimmt man an, daß dieser überschüssige Schwefel bei jeder Extraktion in erster Linie extrahiert wird, und zieht man deshalb die Prozent überschüssigen Schwefels von den jeweiligen Extraktionszahlen ab, z. B.:

$$20{,}03 - 6{,}68 = 13{,}35;\ \frac{13{,}35}{43{,}07} = \frac{1}{3{,}22} \text{ und}$$

$$18{,}68 - 4{,}76 = 13{,}92;\ \frac{13{,}92}{38{,}98} = \frac{1}{2{,}8},$$

so findet man, daß außer dem freien Schwefel annähernd $^1/_3$ des noch vorhandenen Schwefels extrahiert wird, daß somit Fe : S im Verhältnis von annähernd 1 : 1 hinterbleibt; daß das extrahierte Produkt Ferrosulfid

sei, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, da es nicht rein schwarz, sondern teilweise oxydiert war.

Die beiden Sulfide Fe_2S_3 I und Fe_2S_3 II zeigen bei einem Vergleich unter sich keine wesentlichen Unterschiede, so daß es betreff ihrer Darstellung gleichgültig ist, ob dieselbe aus Ferrichlorid- oder Nitratlösung erfolgt; nur ist beim Fe_2S_3 II der etwas höhere Schwefelgehalt hervorzuheben.

Die gestörte Benzolwasserextraktion bietet auch die Erklärung für eine Beobachtung Rosenhaupts; er hat bei seinen Ferrosulfiden gefunden, daß bei fortgesetzter Extraktion immer mehr Schwefel herausgelöst wird; er hat aber zwischen den einzelnen Unterbrechungen der Extraktion, zwecks Wägung des Kölbchens, das Sulfid getrocknet, also der oxydierenden Wirkung der Luft und der Feuchtigkeit derselben ausgesetzt, wobei das Sulfid nach den oben entwickelten Anschauungen zersetzt wurde; es ist demnach erklärlich, daß bei weiterer Extraktion auf diese Art immer mehr Schwefel herausgelöst wurde.

Die beiden Versuchsreihen hatten ergeben, daß es sehr beständige Sulfide gibt, wie die des Nickels, und solche, die sich vollständig zerlegen lassen, wie die des Eisens. Alle hatten an Extraktionsmittel Schwefel abgegeben. Nur Nickelsulfid behielt dabei stets ein Verhältnis von Me : S wie $1 : > 1$; alle andern gingen dabei unter 1 herunter.

Es war nun notwendig, diese Ergebnisse an weiteren Sulfiden zu prüfen. Dazu dienten außer naß gefällten auch feurig dargestellte Sulfide und natürliche Mineralien.

Dritte Versuchsreihe.

A. Zinksulfid.

1. Darstellung:

Aus reinstem Zinksulfat wurde eine $^1/_{10}$ molekulare Lösung dargestellt; die Analyse dieses Zinksulfats ergab 23,68% Zink.

Angewandt 0,7825 g $ZnSO_4$, gefunden 0,1857 g Zn
„ 0,8554 „ „ „ „ 0,2021 „ „

Es wurden demnach 55,25 g Zinksulfat + 56 g reines Natriumacetat, um die freiwerdende Schwefelsäure zu binden, auf 2 Liter gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Das weiße Sulfid wurde wie bisher im hohen Stehzylinder mit frisch dargestelltem Schwefelwasserstoffwasser durch Dekantieren gewaschen; doch zeigte sich nach dem zweiten Auffüllen mit Schwefelwasserstoffwasser kein Niederschlag mehr, das Sulfid war zum Hydrosol geworden[1]). Die Flüssigkeit war in dünnen Schichten fast klar, in dickeren Schichten zeigte sie eine weißlich opalesziernde Färbung; durch Kochen und tagelanges Stehenlassen blieb sie unverändert. Auf Zusatz von Ammoniak, Essigsäure, Ammonnitrat kam der Niederschlag langsam und voluminös wieder zum Vorschein, sehr rasch und dichter zeigte er sich wieder auf Zusatz von konz. Natriumacetatlösung.

Ich versuchte deshalb die Fällung des Zinksulfids aus einer nur Zinksulfat enthaltenden $^1/_{10}$ molekularen Lösung mittelst frisch dargestellten Schwefelammons. Das Sulfid wurde dekantiert und gewaschen mit frischer

---

[1]) Winsinger, Compt. r. 140. 1162; Müller, Ch. C. 04. I. 1397; Abegg, Handbuch Zinksulfid 349.

Schwefelammonlösung, welche durch Zusatz einer berechneten Menge Ammoniak zu frischem Schwefelwasserstoffwasser bereitet worden war; letzteres wurde zur Gehaltsbestimmung an Schwefelwasserstoff vorher mit $^1/_{10}$ Normaljodlösung titriert. Das gebildete Sulfid zeigte einen Strich ins rötliche und war sehr voluminös; selbst nach achttägigem Stehen hatte es sich nicht viel zusammengesetzt, so daß ein gründliches Auswaschen und Sammeln auf der Nutsche ausgeschlossen war.

Ich griff deshalb wieder auf die ursprüngliche Lösung: „55,25 g Zinksulfat + 56 g Natriumacetat zu 2 Liter gelöst", zurück und fällte sie mit Schwefelwasserstoff. Statt nun wie vorher mit Schwefelwasserstoffwasser zu waschen, verwendete ich eine $^1/_{10}$ molekulare, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Natriumacetatlösung. Das Sulfid war rein weiß und setzte sich körnig zusammen. Nach mehrmaligem Dekantieren wurde es auf der Nutsche gesammelt und zum Schluß mit etwas reinem Schwefelwasserstoffwasser zur möglichsten Verdrängung des Natriumacetats und darauf mit absolutem Alkohol gewaschen. Das Abnutschen ging bedeutend langsamer als bei den bisherigen Sulfiden, da sich das Zinksulfid am Boden der Nutsche als gelatinös-durchsichtige Masse festsetzte, die die Waschflüssigkeit nur langsam passieren ließ.

Das so erhaltene alkoholfeuchte Sulfid wurde wie früher in entsprechenden Portionen zu den verschiedenen Versuchen verteilt.

2. Analysen.

Das Sulfid wurde wie bisher mit Wasser befeuchtet, mit Brom oxydiert, mit Salzsäure eingeengt und dann die Schwefelsäure mit Bariumchlorid als Bariumsulfat

bestimmt. Im Filtrat davon wurde das überschüssige Barium mit Schwefelsäure weggenommen und darauf das Zink mit Natriumkarbonatlösung gefällt und als Zinkoxyd gewogen, wie in Treadwells Lehrbuch für analytische Chemie beschrieben ist.

a) Verhältnis von Zn : S im feuchten Sulfid = Zn S I a:

I. Probe; gefunden: 0,3317 g Zn aus 0,4128 g ZnO und 0,1662 g S aus 1,2102 g $BaSO_4$; Zn : S = 1 : 1,022.

II. Probe; gefunden: 0,2681 g Zn aus 0,3337 g ZnO und 0,1354 g S aus 0,9860 g $BaSO_4$; Zn : S = 1 : 1,030.

Im Mittel Zn : S = 1 : 1,026.

b) SO_4 = Gehalt des ZnS I a.

Es fehlen 0,0054 g $BaSO_4$; gefunden 0,5001 g Zn aus 0,6224 g ZnO; dazu gehören nach Analyse a) = 0,2515 g S = zusammen 0,7516 g Sulfid; also enthält das alkoholfeuchte Sulfid 0,296 % SO_4.

Diese Bestimmung wurde wie bisher ausgeführt; das auf dem Filter gesammelte und gewaschene Sulfid wurde, um die verwendete Menge Sulfid kennen zu lernen, im Becherglas mit Salzsäure gelöst, der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen vertrieben und das Zink als Zinkoxyd bestimmt; daraus ließ sich nach Analyse a die verwendete Menge Sulfid berechnen.

Das alkoholfeuchte Sulfid ZnS I a hat demnach die Zusammensetzung:

Zn	= 66,403 %	
S	= 33,299 „	Gesamt-S = 33,398 %
SO_4	= 0,296 „	
zusammen	= 99,998 %	

Zu : S = 1 : 1,026.

c) Analysen des getrockneten Sulfids = ZnS I b:

Das Zink wurde auf 3 verschiedene Arten bestimmt:

1. elektrolytisch nach Jordis, wie es im Lehrbuch für analytische Chemie von Miller und Kiliani Aufl. 5 beschrieben ist. Das mit Brom + rauchender Salpetersäure oxydierte Sulfid wurde mit verd. Schwefelsäure abgeraucht, mit schwefelsaurem Wasser aufgenommen, mit Ammoniak neutralisiert und bei Gegenwart von milchsaurem Ammon in schwach milchsaurer Lösung unter Benützung einer rotierenden, verkupferten Platinelektrode elektrolysiert; angewandt 0,3634 g Sulfid, gefunden 0,2311 g Zn = 63,6 % Zink;

2. als Zinksulfid im Rosé-Tiegel, wie im Lehrbuch für analyt. Chemie von Miller-Kiliani beschrieben ist; angewandt 0,6557 g Sulfid, gefunden 0,6254 g ZnS = 64,0 % Zn;

3. als Zinkoxyd, wie schon vorher beschrieben ist; angewandt 0,5126 g Sulfid, gefunden 0,4090 g ZnO = 64,11 % Zn.

Der Schwefel wurde wie bisher in der oxydierten und mit Salzsäure abgerauchten Substanz durch Zugabe von Bariumchlorid als Bariumsulfat gefällt und gewogen, ohne vorher das Metall zu entfernen, da ja die zwei wertigen Metalle in einer gut mit Salzsäure angesäuerten Lösung bei der Sulfatfällung nicht störend wirken.

Die Sulfat- und Wasserbestimmung wurde wie bisher ausgeführt.

Zusammensetzung des getrockneten ZnS I b:

Angewandt g	Gefunden g		= %	
0,4664	1,0924	$BaSO_4$	= 32,16	S
0,5011	1,1656	„	= 31,94	„
0,6211 es fehlen	0,0065	„	= 0,43	SO_4
0,6122	0,0201	H_2O	= 3,28	H_2O
0,4882	0,0151	„	= 3,09	„

Zn	= 63,9 %	
S	= 31,91 „	Gesamt-S
SO_4	= 0,43 „	= 32,05 %
H_2O	= 3,19 „	
zusammen	= 99,43 %	

Zn : S = 1 : 1,023.

Das getrocknete Sulfid stellte weißliche, hornartige Stückchen vor, die sich leicht zu einem weißen Pulver zerreiben ließen.

Ein Vergleich der beiden Zusammenstellungen zeigt, daß das Verhältnis von Zn : S in beiden annähernd gleich und nur wenig oberhalb 1 : 1 ist, daß also der Schwefelgehalt nicht wie bisher durch das Trocknen gesunken ist. Auffallend ist gegen früher der sehr niedrige Sulfatgehalt; gerade hier hätte man eine beträchtliche Bildung von Sulfat erwarten dürfen, da sich ja das Sulfid infolge seiner gelatinösen Beschaffenheit sehr langsam abnutschen ließ, so daß es lange der Einwirkung der Luftsauerstoffs ausgesetzt war. Dies spricht auch dafür, daß das „SO_4“ als Rest basischer Produkte anzusprechen ist. Es ist indessen vielleicht denkbar, daß gerade die gelatinöse Beschaffenheit des Sulfids ein intensiveres Eindringen des Luftsauerstoffs verhinderte. Läßt man beim ZnS I b den Wassergehalt von 3,19 % außer Betracht, so kann man sagen, daß beide Sulfide fast dieselbe Zusammensetzung haben.

3. Extraktionen des alkoholfeuchten ZnS I a.

Die Extraktionsdauer betrug 62 Stunden.

a) ZnS I a mit Benzol extrahiert:

Die extrahierte Hülse wurde wie bisher samt Inhalt mit Brom + rauchender Salpersäure oxydiert,

mit Salzsäure abgeraucht und zu 1 Liter gelöst; in je 100 ccm wurde das Zink elektrolytisch, wie schon beschrieben, bestimmt und der Schwefel wie bisher als Bariumsulfat gefällt und gewogen.

100 ccm ergaben: 0,1386 g Zn und 0,0672 g S aus 0,4894 g $BaSO_4$; Zn : S = 1 : 0,989.

Zu den gefundenen 1,386 g Zink gehören nach der Analyse des ZnS I a 0,6971 g S

zusammen = 2,0831 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen: kein Zink und 0,0148 g S aus 0,1078 g $BaSO_4$; also wurden 0,71 % Schwefel extrahiert.

b) ZnS I a mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

100 ccm ergaben: 0,1540 g Zn und 0,0758 g S aus 0,5520 g $BaSO^4$; Zn S = 1 : 1,004.

Zu den gefundenen 1,5400 g Cu gehören nach der Analyse des ZnS I a 0,7745 g S

zusammen = 2,3145 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen: kein Zn und 0,01019 g S aus 0,0742 g $BaSO_4$; also wurden 0,44 % Schwefel extrahiert.

Zusammenstellung:

	Mol S : 1 Zn			extrahiert wurden % Schwefel mit	
	vor der Extraktion	nach der Extraktion mit Benzol	nach der Extraktion mit CS_2	Benzol	CS_2
ZnS I a	1,026	0,989	1,004	0,71	0,44

Wieder hat das Benzol etwas mehr Schwefel extrahiert, doch wurde im allgemeinen wenig heraus-

gelöst. In beiden Fällen hinterbleibt Zn : S in einem Verhältnis von fast 1 : 1. Das Sulfid wurde demnach durch die Extraktionsmittel nicht beträchtlich verändert, doch ging mit Benzol das Verhältnis deutlich unter 1 : 1 herunter.

Auch hier wurden erhitzte Präparate geprüft.

4. Extraktion des erhitzten ZnS I = ZnS II.

a) Darstellung:

2,1164 g ZnS I b wurden in einem schwer schmelzbaren Röhrchen in Kohlensäureatmosphäre evakuiert und in der leuchtenden Breitflamme bis zum konstanten Gewicht erhitzt, wie es bei CuS IV beschrieben ist. Der Gewichtsverlust betrug 0,0707 g = 3,34 %. Davon entfallen nach der Analyse des ZnS I b 3,19 % auf Wasser.

Es zeigte sich in der großen Röhre ein leichter Beschlag von Wasser und ein geringer weißlicher Anflug.

b) Analyse dieses erhitzten ZnS II:

Angewandt: 0,3515 g, gefunden: 0,1147 g S aus 0,8356 g $BaSO_4$ und 0,2328 g Zn (elektrolytisch) Zn : S = 1 : 1,005.

c) Extraktion des ZnS II:

Der Rest des erhitzten Sulfids wurde in die Extraktionshülse gebracht und mit Schwefelkohlenstoff 50 Stunden lang extrahiert. Der oxydierte Kölbcheninhalt zeigte mit Bariumchlorid keine Fällung; es war also kein Schwefel extrahiert worden.

B. Mangansulfid.

1. Darstellung:

Aus reinstem Manganosulfat wurde eine $^1/_{10}$ molekulare Lösung dargestellt; die Analyse dieses Manganosulfats ergab, als Mangansulfat bestimmt, 24,9 %

Mangan (berechnet 24,6% Mn), so daß dem Salz die Formel $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$ zukommt.

44,16 g des Salzes wurden mit ausgekochtem erkaltetem Wasser gelöst und mit einer berechneten Menge frisch bereiteten Schwefelammons gefällt; letzteres war zum Schluß in geringem Überschuß vorhanden. Der rötliche, voluminöse Niederschlag wurde im Stehzylinder mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser durch Dekantieren gewaschen; nach dem zweiten Auffüllen und Absitzen war das Volumen des Niederschlags über Nacht ungefähr zwanzigmal kleiner geworden; derselbe zeigte eine körnige, dichtere Beschaffenheit als das ursprüngliche, voluminöse Sulfid, und über dem rötlichen Niederschlag stand eine ca. 10 cm hohe grünliche klare Flüssigkeit; die höher stehenden Anteile waren farblos. Das Sulfid war scheinbar, wie schon beim Zinksulfid beobachtet wurde, zum Hydrosol geworden.

Ich stellte mir deshalb nochmals die ursprüngliche $^1/_{10}$ molekulare Lösung dar, fällte sie mit der berechneten Menge Schwefelammon und nahm das Dekantieren und Waschen mit einer Schwefelammonlösung vor, welche gewonnen wurde durch Zusatz einer berechneten Menge Ammoniak zu frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser, dessen Gehalt an Schwefelwasserstoff vorher mittelst $^1/_{10}$ Normaljodlösung ermittelt war. Das Sulfid stellte einen schönen, orangeroten, flockigen Niederschlag vor, der zum Schluß auf der Nutsche mit wenig frisch dargestelltem Schwefelwasserstoffwasser und darauf mit 400 ccm absolutem Alkohol gewaschen wurde. Die Verteilung des alkoholfeuchten Sulfids MnS I a für die einzelnen Versuche geschah wie früher.

2. Analysen:

Das Sulfid wurde wie bisher oxydiert und durch Fällen mit Bariumchlorid auf seinen Gehalt an Schwefel analysiert. Im Filtrat der Bariumsulfatfällung wurde erst das überschüssige Barium mit Schwefelsäure weggenommen und darauf das Mangan als Manganoammoniumphosphat gefällt und als Manganopyrophosphat gewogen, wie in der Z. f. anorg. Ch. 18.351 „Gooch und Austin“ und im Lehrbuch für analyt. Chemie von Miller-Kiliani beschrieben ist.

a) Verhältnis von Mn : S im feuchten Sulfid = MnS I a:

Gefunden: 0,2306 g Mn aus 0,5955 g $Mn_2P_2O_7$ und 0,1358 g aus 0,9890 g $BaSO_4$; Mn : S = 1 : 1,01.

b) SO_4-Gehalt des MnS I a:

Es fehlen 0,0036 g $BaSO_4$; gefunden 0,2882 g Mn aus 0,4564 g MnS; dazu gehören nach Analyse a = 0,1697 g S = zusammen 0,4579 g Sulfid; also enthält das alkoholfeuchte Sulfid 0,323% SO_4.

Das auf dem Filter gesammelte und gewaschene Sulfid wurde, um die verwendete Menge MnS I a kennen zu lernen, getrocknet und im Rosé-Tiegel als Mangansulfid gewogen, wie es Treadwell in seinem Lehrbuch für analyt. Chemie beschreibt.

Das alkoholfeuchte MnS I a hat demnach die Zusammensetzung:

Mn	= 62,807 %	
S	= 36,869 „	Gesamt-S = 36,977 %
SO_4	= 0,323 „	
zusammen	= 99,999 %	

Mn : S = 1 : 1,01.

c) Analysen des getrockneten MnS I b:

Das Mangan wurde auf zwei verschiedene Arten bestimmt:

1. als Mangansulfid im Rosé-Tiegel nach Treadwell; angewandt 0,5073 g Sulfid, gefunden 0,4860 g $MnS = 60{,}49\,\%$ Mn;

2. als Mangansulfat; das Sulfid wurde im kleinen Kölbchen mit Wasser überschichtet, mit Brom oxydiert, mit einigen Tropfen Schwefelsäure eingedampft und als Manganosulfat gewogen, wie es Treadwell beschreibt.

Angewandt 0,5219 g Sulfid, gefunden 0,8705 g $MnSO_4 = 60{,}71\,\%$ Mn.

Die Schwefelbestimmung wurde wie beim Zinksulfid ausgeführt, die Sulfat- und Wasserbestimmung wie bisher.

Angewandt g Sulfid		Gefunden g		= %	
0,5134		1,3337	$BaSO_4$	= 35,67	S
0,4842		1,2515	„	= 35,49	„
0,5224	es fehlen	0,0114	„	= 0,9	SO_4
0,2724		0,0064	H_2O	= 2,35	H_2O
0,3394		0,0085	„	= 2,50	„

Das getrocknete ZnS I b hat demnach die Zusammensetzung:

Mn	= 60,6 %	
S	= 35,28 „	Gesamt-S
SO_4	= 0,9 „	= 35,58 %
H_2O	= 2,42 „	
zusammen	= 99,20 %	

Mn : S = 1 : 007.

Das getrocknete Sulfid stellte ein orangerotes, lockeres, sehr voluminöses Pulver vor, das beim Reiben im Mörser wie Schwefel elektrisch wird und grüne Reibstriche hinterläßt; es scheint durch das Reiben

in eine andere Modifikation überzugehen, wie es auch nachher beim Erhitzen des Sulfids beobachtet wurde.

Ein Vergleich der beiden Zusammenstellungen zeigt, daß auch hier durch das Trocknen das Verhältnis von Mn : S ganz unbeträchtlich verändert wurde. Der Sulfatgehalt ist während des Trocknens um 0,6% gestiegen; läßt man diese geringe Zunahme an „SO_4“ und den Wassergehalt von 2,42% beim MnS I b außer Betracht, so haben beide Sulfide fast dieselbe Zusammensetzung.

3. Extraktionen des alkoholfeuchten MnS I a:

Die Extraktion dauerte 62 Stunden.

a) **MnS I a mit Benzol extrahiert:**

Die angefeuchtete extrahierte Hülse wurde wie bisher mit Brom und rauchender Salpetersäure oxydiert, mit Salzsäure abgeraucht und auf 1 Liter aufgefüllt. In je 100 ccm wurde der Schwefel als Bariumsulfat und das Mangan als Manganosulfat bestimmt, indem die 100 ccm im doppelten Tiegel unter Zugabe einiger Tropfen Schwefelsäure eingedampft und schwach geglüht wurden, wie es Treadwell beschreibt.

Gefunden: 0,1570 g Mn aus 0,4312 g $MnSO_4$ und 0,00423 g S aus 0,0308 g $BaSO_4$; Mn : S = 1 : 0,046 oder 21,6 : 1,0.

Zu den gefundenen 1,5700 g Mn gehören nach der Analyse des MnS I a 0,9242 „ S

zusammen = 2,4943 g Sulfid

Gefunden im Kölbchen: 0,8608 g S aus 6,2628 g $BaSO_4$; Mangan war in Spuren vorhanden, da das Filtrat von der Bariumsulfatfällung mit Schwefelammon eine geringe Trübung aber keinen Niederschlag zeigte; es wurden also 34,51% Schwefel extrahiert.

b) MnS I a mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

100 ccm ergaben: 0,1394 g Mn aus 0,3830 g $MnSO_4$ und 0,02035 g S aus 0,1482 g $BaSO_4$; Mn : S = 1 : 0,25 oder 4 : 1.

Zu den gefundenen 1,3940 g Mn gehören nach der Analyse des MnS I a 0,8207 g S

zusammen = 2,2247 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen: kein Mn und 0,6012 g S aus 4,3786 g $BaSO_4$; der Schwefel hatte sich in einer dicken Kruste festgesetzt. Es wurden also 27,02% Schwefel extrahiert.

Ein Überblick über die Extraktionen überrascht betreff der großen Mengen Schwefel, die extrahiert wurden, da doch die Extraktionen völlig intakt und in Ordnung waren, namentlich kein Wasser eingedrungen war. Die Schwefelkohlenstoffextraktion hinterläßt Mn und S im Verhältnis von 4 : 1; man darf sich nicht verleiten lassen, ein Sulfid Mn_4S anzunehmen, da bei der Benzolextraktion Mn : S = 21,6 : 1,0 hinterbleibt, also noch mehr Schwefel extrahiert wurde. Vielmehr darf man wieder auf die Anschauungen zurückgreifen, die schon bei den gestörten Extraktionen der Eisensulfide entwickelt wurden, und die verschiedenen Extraktionswirkungen den geringen Mengen Wasser zuschreiben, indem das Sulfid unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs in Manganhydroxydul resp. Superoxydhydrat und freien Schwefel zerlegt wird; Wasser von höherer Temperatur, wie bei der Benzolextraktion, muß dann stärker zersetzend auf das Sulfid einwirken. Im gegebenen Fall kommt hinzu, daß ja das Mangansulfid das labilste Sulfid ist, da es schon bei kurzem Stehen an der Luft in feuchtem Zustand völlig zersetzt wird.

Die Frage der Wassereinwirkung ließ sich hier leicht prüfen, indem man zum Vergleich das getrocknete Präparat MnS I b mit 2,42% H_2O auch extrahierte.

c) **MnS I b mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:**

Die Extraktion dauerte 50 Stunden.

Angewandt: 1,6136 g Sulfid; gefunden im Kölbchen: 0,0906 g Bariumsulfat = 0,77% Schwefel.

Der Berechnung zufolge hinterbleiben: 60,6% Mn und 34,81% S; also Mn : S = 1 : 0,985.

Die Menge extrahierten Schwefels ist also ganz außerordentlich vermindert worden, doch ist das Verhältnis unter 1 : 1 gesunken[1]).

Auch hier wurden erhitzte Präparate geprüft.

d) **Extraktion des erhitzten MnS I b = MnS II:**

a) Darstellung:

2,3022 g MnS I b wurden in einem schwer schmelzbaren Röhrchen in Kohlensäureatmosphäre evakuiert und in der leuchtenden Breitflamme bis zum konstanten Gewicht erhitzt, wie es bei CuS IV beschrieben ist. Der Gewichtsverlust betrug 0,0714 g = 3,101%; davon entfallen nach der Analyse des MnS I b 2,42% auf Wasser.

Es zeigte sich in der großen Röhre ein leichter Beschlag von Wasser und ein sehr geringer gelblicher Anflug. Das rote Sulfid sintert zusammen und geht in die hellgrüne Modifikation über[2])

b) Analyse dieses erhitzten MnS II:

Angewandt: 0,4108 g; gefunden: 0,2591 g Mn aus 0,6689 g $Mn_2P_2O_7$ und 0,1490 g S aus 1,0854 g $BaSO_4$.

Mn : S = 1 : 0,986.

[1]) Olsen, Kapalje Ch. C. 05. I. 426.

[2]) Antony u. Dommini Dammer, Erg.-Bd.

c) Extration des MnS II:

Der Rest des grünen Sulfids wurde in die Extraktionshülse gebracht und mit Schwefelkohlenstoff 50 Stunden lang extrahiert. Im Kölbchen hinterblieb ein ganz geringer Rückstand, der nach der Oxydation mit Bariumchlorid erst nach zwölfstündigem Stehen einen ganz geringen, unwägbaren Niederschlag bildete. Das grüne Mangansulfid ist demnach nach dem Erhitzen, also frei von Wasser, sehr beständig gegen schwefellösende Extraktionsmittel. Auch dies spricht für die oben entwickelte Anschauung, daß der Feuchtigkeit eine Rolle zukommt. Daneben ist aber wohl zu beachten, daß das grüne Sulfid kristallinisch ist[1]), während die andern amorph waren; damit ergibt sich ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt.

Zusammenstellung.

	Mol S : 1 Mn			extrahiert wurden % Schwefel mit	
	vor der Extraktion	nach der Extraktion mit Benzol	nach der Extraktion mit CS_2	Benzol	CS_2
MnS I a	1,01	0,046	0,25	34,51	27,02
MnS I b	1,007	—	0,985	—	0,77

C. Bleisulfid.

1. Darstellung:

Aus reinstem Bleinitrat wurde eine $^1/_{10}$ molekulare Lösung dargestellt; es enthielt 62,26 % Pb, da 0,8764 g des Salzes, mit Schwefelsäure abgeraucht, 0,7990 g Bleisulfat gaben.

[1]) Antony u. Domini Dammer, Erg.-Bd.

66,48 g Bleinitrat wurden zu 2 Liter gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt. Das Bleisulfid setzte sich als dichter Niederschlag sehr rasch ab, wurde im Stehzylinder durch Dekantieren mit frisch bereitetem Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, auf der Nutsche gesammelt und zum Schluß mit 400 ccm absolutem Alkohol behandelt. Das Absitzen, Auswaschen und Abnutschen ging im Vergleich mit den andern Sulfiden sehr rasch.

Die Verteilung des alkoholfeuchten PbSIa für die einzelnen Versuche geschah wie früher.

2. Analysen:

Die Bestimmung von Blei und Schwefel in ein und derselben Portion zur Bestimmung des Verhältnisses von Pb : S machte insofern Schwierigkeiten, als bei der Oxydation unlösliches Bleisulfat entsteht, also nicht wie bisher ein lösliches Sufat, in welchem erst das Metall und darauf die Schwefelsäure bestimmt werden konnte. Bei den nachfolgenden Berechnungen ist deshalb die Analyse des PbS I b zugrunde gelegt.

Analysen des getrockneten Sulfids PbS I b:

Das Blei wurde auf zwei verschiedene Arten bestimmt.

a) als Bleisulfid im Rosé-Tiegel, wie es Treadwell beschreibt; angewandt 0,9234 g Sulfid, gefunden 0,9157 g Bleisulfid = 85,86 % Blei;

b) als Bleisulfat; das Sulfid wurde in einem kleinen Becherglas mit Wasser befeuchtet und durch Stehenlassen mit Brom oxydiert. Dann wurde es nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure eingeengt, und in einem gewogenen Tiegel eingedampft

schwach geglüht und als Bleisulfat gewogen; angewandt 0,6152 g Sulfid, gefunden 0,7724 g $PbSO_4$ = 85,74 % Pb.

Die Schwefelbestimmung erfolgte auf zwei Arten:

a) nach der Freseniusschen Schmelzmethode mit Soda und Salpeter, wie sie Treadwell in seinem Lehrbuch beschreibt;

angewandt	gefunden
0,8614 g Sulfid	0,8425 g $BaSO_4$ = 13,43 % S,
0,8952 g „	0,8717 g „ = 13,37 % „.

b) Das abgewogene Sulfid wurde in einem kleinen Becherglas mit Wasser befeuchtet und mit Brom oxydiert; dann wurden ca. 0,3 g Bleinitrat zugesetzt, um etwa freie Schwefelsäure als Bleisulfat zu binden, und mit Salpetersäure eingedampft, um das Brom zu verdrängen. Der Rückstand wurde mit 20 ccm Wasser angerührt, mit 20 ccm Alkohol versetzt und 12 Stunden lang stehen gelassen; darauf wurde das Bleisulfat auf dem Filter gesammelt, mit 50 % igem Alkohol gewaschen, getrocknet und afs Bleisulfat gewogen; das Filter wurde für sich verascht; angewandt 1,0685 g Sulfid, gefunden 1,3280 g Bleisulfat = 13,15 % Schwefel.

In der Annahme, daß das im Sulfid vorhandene Sulfat nicht wie bisher durch Wechselwirkung mit einer bekannten Menge Bariumchlorid bestimmt werden könne, da das Bleisulfat selbst ein schwer löslicher Körper ist, wurde die Sulfatbestimmung auf zwei andere Arten versucht.

a) 0,5 g Weinsäure wurden in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniak versetzt, so daß es deutlich darnach roch. Mit dieser Lösung wurden 0,8597 g Sulfid einige Stunden digeriert; darauf wurde abfiltriert und gut gewaschen; das Filtrat wurde eingeengt und darauf im gewogenen Tiegel mit Salpetersäure und

Schwefelsäure eingedampft und schwach geglüht, bis alle Kohle verbrannt war. Der Rückstand wurde nochmals mit wenigen Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure abgeraucht und als Bleisulfat gewogen; gefunden 0,0116 g Bleisulfat = 0,43 % SO_4.

b) 0,8531 g Sulfid wurden mit 1 ccm starker Natronlauge (1 + 1), die mit wenig Wasser verdünnt war, einige Stunden lang digeriert; darauf wurde abfiltriert und gut gewaschen. Das Filtrat wurde mit einem Überschuß von Salpetersäure versetzt und eingedampft, bis die überschüssige Salpetersäure weg war. Der Rückstand wurde mit 10 ccm Wasser angerührt, mit 10 ccm Alkohol versetzt und 12 Stunden stehen gelassen. Darauf wurde der geringe Niederschlag von Bleisulfat gesammelt, mit alkoholischem Wasser gewaschen und als Bleisulfat gewogen; gefunden 0,0052 g Bleisulfat = 0,19 % SO_4. Auch hier kann der Gehalt an SO_4 nur einer Oxydation entstammen.

Die Wasserbestimmung geschah wie bisher:

angewandt:		gefunden	
1,0642 g Sulfid,	0,0016 g	H_2O =	0,15 % H_2O,
0,9124 g „	0,0014 g	„ =	0,154 % H_2O.

Das getrocknete PbSIb hat demnach die Zusammensetzung:

Pb	= 85,80 %
S	= 13,4 „
H_2O	= 0,15 „
zusammen	= 99,35 %

Pb : S = 1 : 1,008.

Das PbSIb stellte ein schweres, grauschwarzes Pulver vor. Die Analyse zeigt, daß außer dem geringen Betrage von 0,8 Mol.-Prozent das PbSIb nur aus Blei und Schwefel und zwar im Verhältnis von 1 : 1,008 besteht.

3. Extraktionen des alkoholfeuchten PbS I a:

Die Extraktion dauerte 62 Stunden.

a) PbS I a mit Benzol extrahiert.

Um die Menge des verwendvten PbS I a kennen zu lernen, wurde die Hülse für sich verascht, das extrahierte Sulfid zugegeben und als Bleisulfid nach Rosé bestimmt.

Gefunden 5,0674 g PbS = 4,3875 g Pb; dazu gehören nach der Analyse des PbS I b 0,6853 g S

zusammen = 5,0728 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen: 0,0096 g S aus 0,0702 g $BaSO_4$; also wurden 0,19 % Schwefel extrahiert.

b) PbS I a mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Gefunden 4,8484 g PbS = 4,1980 g Blei; dazu gehören nach der Analyse des PbS I b 0,6556 g Schwefel

zusammen = 4,8536 g Sulfid.

Gefunden im Kölbchen; 0,0184 g S aus 0,1343 g $BaSO_4$; also wurden 0,38 % Schwefel extrahiert.

In beiden Fällen wurde sehr wenig Schwefel extrahiert; ausnahmsweise hat diesmal der Schwefelkohlenstoff mehr Schwefel gelöst. Diese Ergebnisse sind merkwürdig deswegen, weil Johnston in einem Bleiglanz von Dufton 8,7 % Schwefel fand, der sich durch Extraktionsmittel ausziehen ließ[1]).

c) Extraktion des erhitzten PbS I b = PbS II.

a) Darstellung:

3,5738 g PbS I b wurden in einem schwer schmelzbaren Röhrchen in Kohlensäureatmosphäre evakuiert und mit der leuchtenden Breitflamme bis zum kon-

[1]) Rammelsberg, Mineralchemie.

stanten Gewicht erhitzt, wie es bei CuS IV beschrieben ist. Der Gewichtsverlust betrug 0,0282 g = 0,79 %; davon entfallen nach der Analyse des PbS I b 0,15 % auf Wasser.

Es zeigte sich in der großen Röhre nur ein geringer gelblicher Anflug; das Bleisulfid wurde metallisch grau.

b) Die Extraktion des PbS II geschah mit Schwefelkohlenstoff und dauerte 50 Stunden. Es wurde kein Schwefel extrahiert.

Überblick.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergeben sich einige wichtige Feststellungen:

1. Die naß gefällten Sulfide haben überhaupt keine bestimmte Zusammensetzung; diese hängt vielmehr von den Versuchsbedingungen bei der Fällung wie Temperatur[1]) etc. ab. Je niedriger die Temperatur der Darstellung ist, um so mehr Schwefel enthalten sie, wie die erste Versuchsreihe zeigte. Außerdem enthalten sie stets Wasser und Sulfat. Letzeres ist zum Teil durch Oxydation entstanden, da bei den aus Chlorid und Nitrat gefällten Sulfiden sich 0,2—0,4 % SO_4 vorfanden. Der höhere SO_4-Gehalt der aus Sulfaten dargestellten Präparate kann daher durchaus Resten unzersetzter basischer Sulfate zugeschrieben werden.

2. Bei der Trocknung im Kohlensäurestrom steigt der Gehalt an SO_4. Ob dies eine Wirkung des Luftsauerstoffs ist[2]), der bei der benützten Apparatur nicht peinlich ausgeschlossen war, oder einer gekoppelten

[1]) Bodroux, Compt. r. 130. 1397.

[2]) De Clermont u. Guiot, Compt. r. 84. 714—85. 73, 117. 229; W. Herz, Zt. f. anorg. Ch. 28. 342.

Name des Sulfids	Mol S : 1 Mol Me				extrahiert wurden % Schwefel mit		
	vor der Extraktion	nach der Extraktion mit					
		Alkohol	Benzol	CS_2	Alkohol	Benzol	CS_2
CuS I	0,999	0,957	—	0,964	1,69	—	1,1
CuS II	0,978	0,955	—	0,960	1,60	—	0,9
CuS III a	1,01	0,986	0,984	0,995	0,96	1,14	0,78
CuS III b	1,012	—	0,967	das Sulfid war mäßig erhitzt worden		1,62	—
CuS IV	Cu : S = 2 : 1,052	das Sulfid wurde stark erhitzt; Gewichtsverlust = 18,4 %; davon entfallen 1,19 % auf Wasser					0,000
NiS I	1,035	1,008	—	1,029	0,116	—	0,000
NiS II	1,020	1,009	—	1,01	0,044	—	0,022
FeS I	1,135	0,998	1,004	1,048	3,08	3,03	1,58
FeS II	1,072	0,988	0,976	1,014	2,297	3,19	1,45
FeS III a	1,158	0,000	0,979	0,99	39,1	5,69	5,05
FeS IV	1,150	—	0,985	das Sulfid war mäßig erhitzt worden		4,98	—
Fe S V	1,006	das Sulfid wurde stark erhitzt; Gewichtsverlust = 11,18 %; davon entfallen 5,9 % auf Wasser					0,000
Fe_2S_3 I a	1,6475	—	0,984	0,99	—	19,17	17,58
Fe_2S_3 II a	1,7325	—	0,000	0,98	—	48,93	20,03
Fe_2S_3 II b	1,683	—	0,972	—	—	korrig. 20,98	—
ZnS I a	1,026	—	0,989	1,004	—	0,71	0,44
ZnS II	1,005	das Sulfid wurde stark erhitzt; Gewichtsverlust = 3,34 %; davon entfallen 3,19 % auf Wasser					0,000
MnS I a	1,01	—	0,046	0,25	—	34,51	27,02
MnS I b	1,007	bei 100° getrocknet		0,985	—	—	0,77
MnS II	0,986	das Sulfid wurde stark erhitzt; Gewichtsverlust = 3,1 %; davon entfallen 2,42 % auf Wasser					0,000
PbS I a	1,008	—	—	—	—	0,19	0,38
PbS II	—	das Sulfid wurde stark erhitzt; Gewichtsverlust = 0,79 %; davon entfallen 0,15 % auf Wasser					0,000

Reaktion des Wassers, bezw. OH-Gruppen, ist nicht sicher. Jedenfalls spielt letzteres mit, da immer ein deutlicher, wenn auch meist geringer Verlust von Schwefel beim Trocknen eintrat, wie es das Verhältnis von Metall : Schwefel vor und nach dem Trocknen zeigte.

3. Extrahiert man die Sulfide mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Benzol, so wachsen die herausgelösten Mengen Schwefel ebenfalls mit der Temperatur. Daher löst Schwefelkohlenstoff mit dem niedrigsten Siedepunkt in der benützten Apparatur, in der die Extraktion beim Siedepunkt der Lösungsmittel erfolgte, immer am wenigsten Schwefel. Damit ist aber der Beweis geliefert, daß der Schwefel nicht im Sulfid vorgebildet ist, sondern entsprechend der höheren Temperatur erst freigemacht wird; denn andernfalls müßte der Schwefelkohlenstoff ebensoviel Schwefel lösen, als die andern Mittel.

4. Eine Folge dieses Temperatureinflusses ist es, daß aus Sulfiden, die vorher mäßig erhitzt worden waren, mehr Schwefel herausgelöst wird, als aus nicht erhitzten.

5. Wird die Hitze bei Luftabschluß genügend gesteigert, so entweicht Schwefel neben Wasser. Das hinterbleibende Sulfid gibt dann gewöhnlich keinen Schwefel mehr an das Lösungsmittel ab.

6. Die Menge Schwefel, welche extrahiert oder durch mäßige Hitze ausgetrieben wird, ist begrenzt. Aber es sind nicht stöchiometrische Gründe dafür maßgebend, da die Extraktion den Schwefelgehalt einerseits bis unter $Me : S = 1 : 1$ z. B. bis 1 : 0,955, 0,25 und 0,046 vermindert, andererseits Schwefel oberhalb 1 : 1, z. B. bei den Nickelsulfiden bestehen läßt. Also sind individuelle Einflüsse maßgebend.

Durch hohe Temperaturen wird der Schwefel mehr oder weniger vollkommen ausgetrieben[1]). Auch hier bestehen individuelle Unterschiede, so daß es in der Tat in beiden Fällen eine stetige Reihe gibt von den beständigen zu den unbeständigen Sulfiden.

7. Bei der Extraktion, bei der nach 3. eine Umwandlung des Sulfids erfolgt, spielt die Gegenwart von Wasser eine merkwürdige Rolle, indem es diese Umwandlung unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs zum Teil bis zur völligen Zersetzung in kurzer Zeit steigert. Dabei wird der Schwefel bis auf Bruchteile eines Prozentes als solcher herausgelöst. Diese Wirkung des Wassers war bisher nur bei Rotglut bekannt[2]); sie erfolgt dort reversibel[3]). Dabei ist aber die Natur des Sulfids maßgebend. Dasselbe Präparat von Mangansulfid, welches im frisch gefällten Zustand weitgehend zerlegt wurde, gab nur geringe Mengen oder keinen Schwefel ab, wenn es bei 100° getrocknet oder gar geglüht worden war.

8. Im Sulfid ist daher der Schwefel in zweierlei Zustand enthalten, und der Betrag dieser Zustände wechselt mit den Bedingungen, unter denen das Sulfid steht.

9. Die Beobachtungen sprechen durchaus dagegen, daß selbst die leicht zersetzlichen Sulfide als Gemenge[4]) z. B. Mn + S gefällt wurden. Sie entstehen als chemische Verbindung eventuell als $MnS(OH)m(SH)n \cdot pH_2O$, wie sie mehrfach angegeben werden[5]), aus der erst sekundär

---

[1]) Mourlot, Ch. C. 97. I. 962.

[2]) u. [3]) Gautier, Ch. C. 06. II. 403 und 586.

[4]) Rössing, Zt. f. anorg. Ch. 25. 407—14.

[5]) Lindner u. Haroled, Ch. N. 61. 200; Geiger u. Reimann, Mag. Pharm. 31. 178; Souchay Zt. f. anal. Ch. 7. 78; Dammer Bd. III. 259.

durch bestimmte Einflüsse von den Versuchsbedingungen abhängige Mengen Schwefel frei werden, die dann extrahiert werden können.

Vierte Versuchsreihe.

Wenn es sich in der Tat bei den Sulfiden um Zustände handelt, die von der Temperatur, unter der das Sulfid steht, und von seiner Vorgeschichte abhängen und den Charakter von Gleichgewichtszuständen haben, so war es besonders interessant, natürliche Sulfide zu untersuchen, da diese sich sicher in einem Endzustand befinden. Die in Betracht kommenden Mineralien wurden mir in liebenswürdigster Weise teils von Herrn Prof. Lenk zur Verfügung gestellt, teils verschaffte ich mir dieselben von der Mineralienniederlage der Bergakademie Freiberg i/S.

Um vergleichbare Resultate zu haben, mußte den Extraktionen selbstverständlich eine genau quantitative Analyse der einzelnen Mineralien vorausgehen. Zu diesem Zwecke wurden die schönsten Stücke ausgesucht, im Diamantmörser zu feinem Pulver zerschlagen und darauf in kleinen Portionen im Achatmörser durch langes Reiben zu einem staubfeinen Pulver zerrieben. Für die Analyse wurden jedesmal 0,5—1,0 g des fein gepulverten Minerals wie bisher in einen großen Erlenmeyer-Kolben gebracht und mit ein paar Tropfen Wasser angefeuchtet; darauf wurden einige Tropfen Brom zugefügt und, sobald der Kolben mit braunen Bromdämpfen erfüllt war, rasch 20 ccm rauchende Salpetersäure zugegeben; der Kolben war zur Kühlung schräg in einen Behälter mit Wasser eingelegt. Die Weiterbehandlung des Kolbeninhaltes geschah nach

den für die jeweilige Bestimmung erforderlichen Bedingungen.

Untersucht und extrahiert wurden: Covellin (Kupferindig), Millerit, Magnetkies, Markasit, Zinkblende, Manganblende und Bleiglanz.

1. Covellin von Butte in Montana.

Die quantitative Analyse ergab, daß außer Kupfer kein anderes Metall vorhanden war.

a) Analyse:

0,7242 g des feinst gepulverten Minerals wurden, wie beschrieben, in rauchender Salpetersäure gelöst, zur Vertreibung des Broms eingeengt und mit konz. Salpetersäure aufgenommen, in ein Becherglas gespült, auf 200 ccm aufgefüllt und, wie bei den Kupfersulfiden beschrieben, elektrolysiert; gefunden 0,4788 g Cu = 66,11 % Kupfer.

Die verbleibende Lösung wurde unter Zusatz von ca. 2 g Chlornatrium eingedampft, zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht und auf den Gehalt an Schwefelsäure analysiert; gefunden 1,7586 g $BaSO_4$ = 33,34 % Schwefel.

In einer zweiten Portion (0,7172 g Covellin) wurde der Gehalt an Schwefel direkt bestimmt, indem das in rauchender Salpetersäure gelöste Sulfid unter Zusatz von 2 g Kochsalz eingedampft, zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht und mit Bariumchlorid als Bariumsulfat gefällt wurde. Gefunden 1,7528 g Bariumsulfat = 33,56 % Schwefel.

Im Mittel = 33,45 % Schwefel.

Der Kupferindig hat demnach die Zusammensetzung:

Kupfer	= 66,11 %
Schwefel	= 33,45 „
zusammen	= 99,56 %

Cu : S = 1 : 1,004.

b) Extraktionen; Dauer der Extraktion = 60 Stunden.

I. Covellin mit Benzol extrahiert:

Angewandt 12,2152 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0114 g Bariumsulfat = 0,013 % Schwefel.

II. Covellin mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt 10,0268 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0088 g Bariumsulfat = 0,012 % Schwefel.

Es wurde somit in beiden Fällen nur sehr wenig Schwefel extrahiert, aber in gleichen Mengen, so daß es sich hier um vorgebildeten Schwefel handeln kann.

2. Milleritt von der Gap Mine in Lancaster CO in Pensylvania.

Die qualitative Analyse ergab, daß außer Nickel noch wenig Kobalt und Eisen vorhanden war.

a) Analyse:

0,6684 g des gepulverten Minerals wurden, wie beschrieben, in rauchender Salpetersäure gelöst und nach Zusatz von 5 ccm verdünnter Schwefelsäure zur Vertreibung der Salpetersäure eingedampft. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und in der Hitze — in der Kälte fallen violette Kristalle eines Nickelkobaltaminsalzes aus — mit Ammoniak im Überschuß versetzt; die Lösung wird intensiv blau, zugleich fallen einige Flöckchen Eisenhydroxyd aus, die gesammelt und als Eisenoxyd gewogen werden; gefunden 0,0108 g Fe_2O_3 = 1,13 % Eisen.

Das blaue Filtrat vom Eisenhydroxyd wurde mit 30 ccm konz. Ammoniak versetzt und, wie bei Nickelsulfid beschrieben, elektrolysiert; auf diese Weise wird auch das Kobalt mit niedergeschlagen; gefunden 0,4218 g Ni + Co = 63,11 % Nickel + Kobalt.

Zur Bestimmung des Kobalts wurde das an der Spirale haftende Ni + Co in verdünnter Salpetersäure gelöst und im Becherglas eingeengt; darauf wurde das Kobalt, wie in Treadwells Lehrbuch für analyt. Chemie beschrieben ist, als Kobaltikaliumnitrit gefällt. Nach 24stündigem Stehen wurde es gesammelt und gewaschen und darauf mit samt dem Filter in ein Kölbchen gebracht, in 50 %iger Schwefelsäure gelöst und zur Vertreibung der salpetrigen Säure einige Zeit erwärmt. Darauf wurde die verdünnte Lösung in ein Becherglas filtriert, mit Ammoniak im Überschuß versetzt und auf Kobalt elektrolysiert; gefunden 0,0109 g Co = 1,63 % Kobalt.

Die Schwefelbestimmung wurde wie früher nach der Freseniusschen Schmelzmethode mit Soda und Salpeter ausgeführt. Angewandt 0,8662 g; gefunden 2,2305 g $BaSO_4$ = 35,36 % Schwefel. Der Millerit hat demnach die Zusammensetzung:

Nickel	= 61,48 %	zusammen
Kobalt	= 1,63 „	63,11 %
Eisen	= 1,13 „	
Schwefel	= 35,36 „	
zusammen	= 99,60 %.	

Die 1,63 % Co und 1,13 % Fe sind äquivalent 1,62 + 1,19 % Ni = zusammen 64,29 % Nickel; Ni : S = 1 : 1,007.

b) Extraktionen; sie dauerten 60 Stunden.

I. Mit Benzol extrahiert:

Angewandt 8,8531 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,2324 g $BaSO_4 = 0{,}36\,\%$ Schwefel.

II. Mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt 8,8841 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,1728 g $BaSO_4 = 0{,}267\,\%$ Schwefel.

Es wurde somit auch hier in beiden Fällen nur wenig Schwefel extrahiert; der Betrag beim Benzol ist etwas höher.

3. Magnetkies von Bodenmais.

Die qualitative Analyse ergab, daß außer Eisen kein anderes Metall vorhanden war.

a) Analysen:

0,5068 g des gepulverten Minerals wurden, wie beschrieben, in rauchender Salpetersäure gelöst, mit ca. 2 g Kochsalz versetzt, eingedampft und zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht. Der Rückstand wurde mit salzsaurem Wasser aufgenommen und zur Bestimmung der Gangart durch ein quantitatives Filter filtriert; dieses wurde verascht und geglüht; gefunden 0,0021 g $= 0{,}41\,\%$ Gangart.

Das Eisen wurde wie bisher durch Zusatz von Ammoniak als Hydroxyd gefällt und als Oxyd gewogen; gefunden 0,4384 g $Fe_2O_3 = 60{,}51\,\%$ Eisen.

Im eingeengten Filtrat vom Eisenhydroxyd wurde die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und gewogen: 1,4092 g $BaSO_4 = 38{,}18\,\%$ Schwefel.

Der Magnetkies hatte demnach die Zusammensetzung:

Eisen	= 60,51 %
Schwefel	= 38,18 „
Gangart	= 0,41 „
zusammen	= 99,10 %

Fe : S = 1 : 1,1 (10 : 11).

b) Extraktionen; sie dauerten 60 Stunden.

I. Mit Benzol extrahiert:

Angewandt: 12,3370 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,3890 g Bariumsulfat = 0,43 % Schwefel.

II. Mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt: 10,5538 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,3482 g Bariumsulfat = 0,45 % Schwefel.

Auch hier wird in beiden Fällen wenig Schwefel aber in gleichen Mengen extrahiert, so daß auch hier freier Schwefel vorliegen mag.

4. Markasit von Folkestone.

Die qualitative Analyse ergab, daß außer Eisen kein anderes Metall vorhanden war.

a) Analyse:

0,5828 g des gepulverten Minerals wurden, wie beschrieben, in rauchender Salpetersäure gelöst, mit ca. 2 g Chlornatrium versetzt, eingedampft und zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht. Aus dem mit salzsaurem Wasser aufgenommenen Rückstand wurde das Eisen mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und als Fe_2O_3 gewogen; gefunden: 0,3972 Fe_2O_3 = 47,68 % Eisen.

Im eingeengten Filtrat vom Eisenhydroxyd wurde die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt; gefunden: 2,1876 g $BaSO_4$ = 51,54 % Schwefel.

Der Markasit hatte demnach die Zusammensetzung:

Eisen	= 47,68 %
Schwefel	= 51,54 „
zusammen	= 99,22 %

Fe : S = 1 : 1,88.

Der Markasit stellte rundliche, wallnußgroße Stücke vor, die von einer ungefähr 2 mm dicken braunen Oxydschicht umgeben waren und im Innern einen metallisch weißen strahligen Bruch zeigten; diese äußere Schicht wurde sorgfältig von dem Kerne getrennt. Daß nicht das Verhältnis von $Fe : S = 1 : 2$ sondern $1 < 2$ gefunden wurde, mag vielleicht darauf beruhen, daß trotz aller Vorsicht beim Pulvern Teilchen der umhüllenden braunen Oxydschicht dazukamen, die wohl aus Eisenoxyd besteht, also schwefelarm ist. Dasselbe läßt sich vielleicht auch vom Magnetkies sagen; es wäre dies eine gute Erklärung für die zwischen den Formeln Fe_5S_6 — $Fe_{10}S_{11}$ gefundene Zusammensetzung des Magnetkies[1]).

b) Extraktionen; sie dauerten 60 Stunden.

I. Mit Benzol extrahiert:

Angewandt 11,3227 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0883 g $BaSO_4 = 0{,}107\,\%$ Schwefel.

II. Mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt 11,8846 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0984 g $BaSO_4 = 0{,}114\,\%$ Schwefel.

Es wurde auch hier somit in beiden Fällen wenig Schwefel extrahiert und wieder in gleichen Mengen. Das ist sehr bemerkenswert, da hier das Verhältnis

[1]) Rammelsberg, Mineralchemie P. A. 121. 327; Lindström B. 9. 858.

von Fe : S = 2 : 3,76 vorliegt und bei den künstlichen Sulfiden dieser Art aller Schwefel bis unter 1 : 1 herausgelöst worden war. In der Tat gibt es also Ferrisulfide, in denen freier Schwefel weder vorliegt, noch bei niederer Temperatur gebildet wird.

5. Zinkblende von Santander in Spanien:

Die qualitative Analyse ergab, daß außer Zink kein anderes Metall vorhanden war.

a) Analyse:

0,4774 g des gepulverten Minerals wurden wie beschrieben in rauchender Salpetersäure gelöst und zur Vertreibung derselben mit 5 ccm verd. Schwefelsäure eingedampft. Der Rückstand wurde mit schwefelsaurem Wasser aufgenommen, mit Ammoniak neutralisiert und bei Gegenwart von milchsaurem Ammon, wie bei Zinksulfid beschrieben ist, elektrolysiert; gefunden 0,3169 g Zn = 66,38 % Zink.

Zur Bestimmung des Schwefels wurden 0,6089 g des Minerals wie beschrieben in rauchender Salpetersäure gelöst, unter Zusatz von ca. 2 g Kochsalz eingedampft, zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht und mit Bariumchlorid gefällt; gefunden 1,4726 g $BaSO_4$ = 33,21 % Schwefel.

Das Mineral hat demnach die Zusammensetzung:

Zink	= 66,38 %
Schwefel	= 33,21 „
zusammen	= 99,59 %

Zn : S = 1 : 1,02.

b) Extraktionen; sie dauerten 60 Stunden.

I. Mit Benzol extrahiert:

Angewandt: 8,2730 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0078 g $BaSO_4$ = 0,013 % Schwefel.

II. Mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt: 8,6550 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0102 g $BaSO_4$ = 0,016 % Schwefel.

Es wurden somit in beiden Fällen gleiche, aber sehr geringe Mengen Schwefel extrahiert.

6. Manganblende von Nagyag in Siebenbürgen.

Die qualitative Analyse ergab, daß außer Mangan noch wenig Eisen vorhanden war.

a) Analyse:

0,3964 g des gepulverten Minerals wurden wie beschrieben in rauchender Salpetersäure gelöst, unter Zusatz von etwas Kochsalz eingedampft und mit Salzsäure abgeraucht. Der Rückstand wurde mit salzsaurem Wasser aufgenommen und mit Natriumcarbonat genau neutralisiert; darauf wurde das Eisen nach der Acetatmethode, wie in Treadwells Lehrbuch für anal. Chemie beschrieben ist, als Eisenhydroxyd gefällt und als Eisenoxyd gewogen; gefunden: 0,0072 g Fe_2O_3 = 1,27 % Eisen.

Im eingeengten Filtrat vom Eisenhydroxyd wurde das Mangan als Manganoammonphosphat gefällt und als Manganopyrophosphat gewogen, wie in der Zt. f. anorg. Ch. 18. 351 „Gooch und Austin“ und im Lehrbuch für analyt. Chemie von Miller und Kiliani beschrieben ist; gefunden: 0,6332 g Manganopyrophosphat = 61,87 % Mangan.

Zur Bestimmung des Schwefels wurden 0,6576 g des Minerals wie beschrieben in rauchender Salpetersäure gelöst, unter Zusatz von etwas Kochsalz eingedampft und zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht und

mit Bariumchlorid gefällt. Gefunden: 1,7297 g $BaSO_4$ = 36,12 % Schwefel.

Das Mineral hat demnach die Zusammensetzung:

Mangan	=	61,87 %
Eisen	=	1,27 „
Schwefel	=	36,12 „
zusammen	=	99,26.

Die 1,27 % Eisen sind äquivalent 1,25 % Mangan + 61,87 % = 63,12 % Mangan; Mn : S = 1 : 0,982.

b) Extraktionen; sie dauerten 60 Stunden.

I. Mit Benzol extrahiert:

Angewandt 9,7718 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,1619 g $BaSO_4$ = 0,227 % Schwefel.

II. Mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt 10,1984 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,1144 g $BaSO_4$ = 0,154 % Schwefel.

Hier entzieht Benzol wieder etwas mehr Schwefel; die Menge ist noch geringer als beim getrockneten künstlichen MnS I b.

7. Bleiglanz von Freiberg i. S.:

0,7806 g des gepulverten Minerals wurden mit Wasser befeuchtet und mit Brom, rauchender Salpetersäure und 5 ccm verd. Schwefelsäure digeriert, bis nur noch weißes Bleisulfat zu sehen war. Darauf wurde die Salpetersäure durch Eindampfen völlig vertrieben, der Rückstand mit 20 ccm Wasser + 20 ccm Alkohol aufgenommen, nach einigem Stehen auf dem Filter gesammelt, mit alkoholischem Wasser gewaschen und als Bleisulfat gewogen; gefunden: 0,9800 g Bleisulfat = 85,74 % Blei.

Im Filtrat vom Bleisulfat war kein anderes Metall mehr vorhanden.

Die Schwefelbestimmung wurde wie bisher nach der Freseniusschen Schmelzmethode mit Soda und Salpeter ausgeführt; angewandt 0,8622 g Bleiglanz, gefunden 0,8396 g Bariumsulfat = 13,37 % Schwefel.

Das Mineral hat demnach die Zusammensetzung:

Blei	= 85,74 %
Schwefel	= 13,37 „
zusammen	= 99,11 %

Pb : S = 1 : 1,006.

b) Extraktionen; sie dauerten 60 Stunden.

I. Mit Benzol extrahiert:

Angewandt 10,6640 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0226 g Bariumsulfat = 0,029 % Schwefel.

II. Mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt 9,5076 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0205 g $BaSO_4$ = 0,03 % Schwefel.

Es wurden somit in beiden Fällen gleiche, aber geringe Mengen Schwefel extrahiert; sie sind ca. zehnmal geringer als bei dem gefällten Sulfid, trotzdem dieses das gleiche Verhältnis von Pb : S besitzt. Auch hier konnte das Ergebnis von Johnston, der in einem Bleiglanz von Dufton 8,7 % extrahierbaren Schwefel fand, nicht bestätigt werden.

Zusammenstellung:

Mineral	Verhältnis von Me : S	extrahiert % Schwefel
Magnetkies	Fe : S = 1 : 1,1	1. mit Benzol = 0,43 2. mit CS_2 = 0,45
Millerit	Ni : S = 1 : 1,007	1. mit Benzol = 0,36 2. mit CS_2 = 0,267
Manganblende	Mn : S = 1 : 0,982	1. mit Benzol = 0,227 2. mit CS_2 = 0,154
Markasit	Fe : S = 1 : 1,88	1. mit Benzol = 0,107 2. mit CS_2 = 0,114
Bleiglanz	Pb : S = 1 : 1,006	1. mit Benzol = 0,029 2. mit CS_2 = 0,03
Zinkblende	Zn : S = 1 : 1.02	1. mit Benzol = 0,013 2. mit CS_2 = 0,016
Covellin	Cu : S = 1 : 1,004	1. mit Benzol = 0,013 2. mit CS_2 = 0,012

Die Zusammenstellung zeigt, daß durchweg sehr wenig Schwefel extrahiert wurde. Sie ist geordnet nach der Größe der Extraktionsresultate; an der Spitze steht der Magnetkies mit 0,45 % Schwefel; von da ab sinken die Extraktionsresultate bis zur Zinkblende und dem Covellin, aus denen nur noch sehr geringe Mengen Schwefel extrahiert wurden. Es bestehen demnach auch hier Verbindungen zwischen Metall und Schwefel, die den Einflüssen von Wärme und Lösungsmitteln widerstehen.

Fünfte Versuchsreihe.

Die genügend erhitzten, und dadurch von einem Teil des Schwefels durch Abdestillation befreiten, gefällten Sulfide der 2. und 3. Versuchsreihe hatten

bei der Extraktion keinen Schwefel mehr abgegeben. Es war nun geboten zu untersuchen, wie sich auf feurigem Wege erhaltene Sulfide verhalten würden, zumal im Vergleich zu den Mineralien. Man konnte dabei vielleicht einen Rückschluß ziehen auf die Entstehung der Minerale, ob diese nämlich auf nassem oder feurigem Wege gebildet sein möchten. Dargestellt und extrahiert wurden Eisensulfide und zwar Eisenmonosulfid und Sesquisulfid und Mangansulfid.

I. Eisenmonosulfid FeS VI.

a) Darstellung:

Die Ausgangsprodukte waren reinstes reduziertes Eisen und reinster Schwefel, welcher dargestellt wurde, indem gereinigter Schwefel erst aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert und darauf aus einer Retorte sublimiert wurde. 11 g Eisenpulver wurden mit 7 g des reinen Schwefels innig gemischt und nach Rosé im bedeckten Porzellantiegel im Wasserstoffstrom geglüht; unter heftiger Feuererscheinung vereinigen sich die beiden Elemente zu Eisensulfür. Nach dem Erkalten wurde das grauschwarze Pulver nochmals mit ca. 2 g Schwefel innig gemischt, in den Tiegel gebracht, mit einer dünnen Schicht Schwefel bedeckt und wieder im Wasserstoffstrom geglüht, bis keine Schwefeldämpfe mehr zu bemerken waren. Diese Prozedur wurde wiederholt, bis das Gewicht konstant blieb, was nach der zweiten Wägung der Fall war. Eine Analyse des erhaltenen Produktes war nicht nötig, da es ja in der Analyse als reines FeS als Wägungsform verwendet wird.

$$Fe : S = 1 : 1.$$

b) Extraktionen:

Sie dauerten 50 Stunden.

Weder mit Benzol noch mit Schwefelkohlenstoff wurde aus 4,8466 g bezw. 3,9084 g Schwefel extrahiert. Der oxydierte Inhalt des Kölbchens gab auch nach längerem Stehen mit Bariumchlorid keinen Niederschlag.

Das Ferrosulfid ist demnach gegen schwefellösende Mittel beständig.

II. Eisensesquisulfide (Fe_2S_3).

Über Eisensulfide ist viel gearbeitet worden, doch ohne die Frage, welche Sulfide als chemische Verbindungen, welche als Gemenge von FeS + S oder dgl. zu betrachten seien, endgültig zu lösen. Namentlich die verschiedenen Formen der natürlichen Sulfide reizten zu künstlicher Darstellung, die bald gelang, bald nicht. Ein Mittel, ein Gemenge von der entsprechenden chemischen Verbindung zu unterscheiden, wurde nicht aufgefunden. Schon Rammelsberg bringt in P.A. 121. 337—371 eine Abhandlung über die Schweflungsstufen des Eisens.

1. Verhalten von Schwefel zu Eisen in der Hitze.

A. Er geht von reinem Eisen (aus 2,853 g Eisenoxyd durch Reduktion erhalten) und Schwefel aus und erhitzt (ohne zu glühen) das Gemisch über der Lampe; er findet durch Analyse, daß Fe und S sehr nahe dem Bisulfuret (FeS_2) gebunden sind.

B. Er erhitzt stärker d. h. glüht mäßig; das Produkt gibt Schwefel ab; er hält es für ein zufälliges Gemenge (scheinbar zwischen FeS_2 und Fe_2S_3.).

C. Er glüht über der Lampe so stark, als es das Glas erlaubt. Das Gewicht wurde geringer: Schwefel ging

weg und die Analyse des Produktes ergab, daß Fe : S nahezu im Verhältnis des Eisensesquisulfids vorhanden waren. Im Wasserstoffstrom geglüht, gab das Produkt noch Schwefel ab und ging in Sulfuret über. Auch Proust, Buchholz und Gehlen haben aus FeS + S in schwacher Glühhitze Fe_2S_3 erhalten.

2. Zusammensetzung des gewöhnlichen FeS und Verhalten desselben gegen Schwefel in der Hitze:

Eine größere Menge FeS wurde mit überschüssigem Schwefel gemengt und im verschlossenen Tiegel im Ofen einige Stunden heftig geglüht; es hinterblieb Ferrosulfid. Rammelsberg meint nun, daß das gewöhnliche FeS sich auch in eine noch höhere Schwefelungsstufe verwandeln könne, wenn es mit Schwefel weniger stark erhitzt wird. Bei einem Versuch im Porzellantiegel über der Gaslampe blieb die Masse pulverig; sie verlor im Wasserstoffstrom 12,6% Schwefel reines FeS hinterlassend; die Analyse ergab 55,6 Eisen und 44,4 Schwefel, also im wesentlichen Eisensesquisulfuret. In einem andern Versuch nahmen 100 Teile gewöhnliches FeS 20,4 Teile Schwefel auf; mithin enthielt das Produkt:

Eisensulfuret	= 89,46	=	Eisen	56,93	
			Schwefel	32,53	} 43,07
Schwefel	= 10,54		„	10,54	
				100,00	

es liegt also auch hier im wesentlichen Sesquisulfuret vor.

3. Verhalten des Schwefels zu Eisenoxyd:

Rammelsberg mischt ferner innig 100 Teile reines Eisenoxyd mit einem großen Überschuß an Schwefel und erhitzt, jedoch ohne zu glühen, im doppelten

Porzellantiegel über der Lampe mäßig. Die Masse betrug 135,6 Teile. Durch abermaliges Behandeln mit Schwefel stieg die Masse auf 141,7; durch Verstärkung der Hitze ging sie wieder auf 134,2 Teile und nach abermaligem Erhitzen auf 130,2 Teile herunter. Demnach enthielt das Präparat schließlich 53,76% Eisen. Beim Kochen mit Salzsäure blieben 46,5% unaufgelöst, welche FeS_2 waren. Das gelöste = 53,5% war $Fe_2O_3 + FeS$; es war also geglückt, durch Behandeln von Eisenoxyd mit Schwefel in angemessener Temperatur Eisensesquisulfuret zu erhalten.

4. Verhalten des Eisenoxyd zum Schwefelwasserstoff:

Rammelsberg erhitzt Eisenoxyd im Schwefelwasserstoffstrom zwischen 100° und Glühhitze, das Glas glühte kaum; dies wurde mehrere Stunden lang fortgesetzt. Die Analyse ergibt ein Oxysulfuret d. h. eine bestimmte Verbindung von Ferrosulfid und Eisenoxyd; in keinem Falle ist dieses Produkt ein Gemenge, sagt Rammelsberg (trotzdem die zwei Versuche nicht genau übereinstimmten: 35,28 S und 56,4 Fe = 91,68 und 36,82 S und 57,17 Fe = 93,99). Die erhaltenen Zahlen nähern sich am meisten einer Verbindung von 1 At. Eisenoxyd und 3 At. Eisensesquisulfuret. Wurde dieses Produkt im Schwefelwasserstoffstrom einer höheren Hitze (lebhaftes Glühen) ausgesetzt, so entstand schließlich ein oxydfreies Produkt, eine dem Magnetkies analoge Verbindung von Eisensulfuret und Sesquisulfuret, die hier zwischen Fe_5S_6 und Fe_6S_7 liegt.

Rammelsberg faßt die Resultate vorstehender Untersuchungen so zusammen:

1. Durch Erhitzen von metall. Eisen mit einem

Überschuß von Schwefel entstehen je nach der Temperatur Bisulfuret, Sesquisulfuret und Sulfuret, letzteres in starker Glühhitze.

2. Eisenoxyd und Schwefel (im Überschuß) geben in starker Glühhitze gleichfalls nur Sulfuret; bei schwachem Glühen oder überhaupt in niederer Temperatur erhält man das Sesquisulfuret. Je niedriger aber die Temperatur, um so mehr Fe_2O_3 bleibt mit dem Sesquisulfuret gemengt.

Diese sehr sorgfältig durchgeführte Untersuchung muß auf Grund der modernen Kenntnisse und Anschauungen anders gedeutet werden. Man erkennt aufs deutlichste, daß es sich immer um Gleichgewichtszustände handelt, abhängig von der Temperatur und der Zeit. In hoher Temperatur ist nur Ferrosulfid beständig, wie auch Treitschke, Tammann[1]) nachgewiesen haben. Daher geht aus höher geschwefelten Stoffen Schwefel fort proportional der Temperatur. Ob die Stoffe mit mehr als 1 S : 1 Fe, wie Fe_2S_3, Fe_7S_8 u. s. w. Verbindungen oder Gemenge oder Lösungen von Schwefel in Ferrosulfid sind, wird nicht klar. Auch die späteren Arbeiten bringen darüber keine Entscheidung. Auch bei der Behandlung von Eisenoxyd mit Schwefel ist das Ergebnis abhängig von der Temperatur und sehr wahrscheinlich von der Zeit, da die Reaktion: $2\,Fe_2O_3 + 9\,S = 2\,Fe_2S_3 + 3\,SO_2$ oder ähnlich, sicher keine momentan verlaufende ist. Daher müßten dabei scheinbare Oxysulfurete und dgl. entstehen, die aber nur Gemenge sind von Fe_2O_3, FeS, Fe_2S_3 und S u. s. w. Ähnliches gilt für die Reaktion zwischen Fe_2O_3 oder Eisenoxydhydrat mit

[1]) Ch. C. 06. II. 211.

Schwefelwasserstoff. Auch hier ist das Ergebnis abhängig von der Zeit und der Temperatur[1]) und dem Feuchtigkeitsgehalt[2]).

Die späteren Arbeiten bestätigen durchaus diese Auffassung. So fand Brescius[2]) in einer Arbeit über die Vorgänge in der Gasreinigungsmasse, daß Fe_2S_3 bestehe. Über chemisch reines, fein verteiltes Eisenoxydhydrat wurde in einer Glasröhre zur Verdrängung der Luft erst Kohlensäure und darauf 24 Stunden lang Schwefelwasserstoff geleitet; es trat fühlbare Erwärmung und Schwärzung ein. Das trockene Produkt ist mehr stahlgrau als schwarz. Schwefelkohlenstoff löst daraus nur Spuren Schwefel; doch wurde nicht im Soxhlet extrahiert, sondern mit Schwefelkohlenstoff übergossen und vor Oxydation geschützt stehen gelassen. Dies spricht ebenfalls dafür, daß der aus den Ferrisulfiden der zweiten Reihe extrahierte Schwefel durch eine langsame Umwandlung erst während der Extraktion entsteht. Bei der Analyse des vom Schwefelkohlenstoff befreiten Produktes wurden auf 0,7295 g Eisenoxyd 3,185 g Bariumsulfat also auf 1 At. Eisenoxyd 47,97 Schwefel gefunden (theoretisch 48 S) = 1,5 Mol. Also ist das Produkt nicht ein Gemenge von 2 At. FeS + 1 At. S, sondern das Anderthalbfach-Schwefeleisen selbst. Brescius macht sich allerdings selbst den Einwand, daß es ja auch eine in Schwefelkohlenstoff unlösliche Modifikation des Schwefels gebe; zwar tritt sie selten auf, doch könne man nicht a priori sagen, daß in diesem Falle die lösliche Form vorliege. Behandelt Brescius sein Sesquisulfid mit

---

[1]) Gautier, Ch. C. 06. II. 586.

[2]) Brescius, D. 192. 125.

verd. Salzsäure, so ist $^1/_3$ des Schwefels in Schwefelkohlenstoff löslich.

Auf weitere Arbeiten, die nichts wesentlich Neues bringen, sei nur verwiesen, wie: Gautier, Ch. C. 06. II 586. Glatzel B. 23. 37 und Gedel Journ. f. Gasbeleucht. 48. 400 und 428.

Durch die Extraktion mit schwefellösenden Mitteln könnte man nun möglicherweise feststellen, ob beim Erhitzen eines Gemenges von Ferrosulfid und Schwefel eine Verbindung zu Sesquisulfid eintritt oder ob ein Gemenge bestehen bleibt; es müßte sich denn der überschüssige Schwefel extrahieren lassen. Daher wurden Eisensesquisulfide bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

1. Fe_2S_3 III.

a) Darstellung:

Es wurde zunächst wieder, wie unter I. beschrieben ist, Ferrosulfid dargestellt. 11,08 g desselben wurden mit 2,1 g reinen Schwefels innig gemischt und im bedeckten Tiegel im trockenen Kohlensäurestrom allmählich erhitzt; der Tiegel war in einen größeren Tiegel mit Asbestring so eingesetzt, daß er überall ungefähr 1 cm abstand. Zuerst wurde mit kleiner Flamme erhitzt, bis die Masse gleichmäßig durchwärmt war, dann wurde stärker erhitzt, bis Schwefeldämpfe zu bemerken waren, worauf das Erhitzen eingestellt wurde. Das Produkt stellte nach dem Erkalten ein graues gleichmäßiges Pulver vor.

b) Analysen:

0,5610 g wurden wie bisher mit wenig Wasser befeuchtet und mit Brom und rauchender Salpeter-

säure gelöst, nach Zusatz von etwas Kochsalz eingedampft und zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht. Aus dem mit salzsaurem Wasser aufgenommenen Rückstand wurde das Eisen mit Ammoniak gefällt und als Eisenoxyd gewogen; gefunden 0,4286 g Fe_2O_3 = 53,44% Eisen.

Im eingeengten Filtrat vom Eisenhydroxyd wurde die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und gewogen; gefunden: 1,8888 g $BaSO_4$ = 46,23% Schwefel.

Das Fe_2S_3 III hat demnach die Zusammensetzung:

Eisen	= 53,44 %
Schwefel	= 46,23 „
zusammen	= 99,67 %

Fe : S = 1 : 1,508 oder 2 : 3,016.

c) Extraktionen:

Sie dauerten 50 Stunden.

I. Fe_2S_3 III mit Benzol extrahiert:

Angewandt 4,0646 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 4,4197 g Bariumsulfat = 14,93% Schwefel.

Es hinterbleibt somit 46,23—14,93 = 31,30% Schwefel und demnach Fe : S = 1 : 1,021.

II. Fe_2S_3 III mit Schwefelkohlenstoff extrahiert:

Angewandt: 3,9152 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 4,1747 g Bariumsulfat = 14,64% Schwefel.

Es hinterbleibt somit 46,23—14,64 = 31,59% Schwefel und demnach Fe : S = 1 : 1,03.

Bei diesem gelinde und nur kurz bis zum Siedepunkt des Schwefels erhitzten Gemenge trat demnach keine Vereinigung zu Fe_2S_3 ein, da sich fast aller

Schwefel bis zum Verhältnis von Fe : S = 1 : 1 extrahieren ließ. Nach der Berechnung hätten 15,57% Schwefel extrahiert werden müssen, damit Ferrosulfid hinterbleibt; bei der Benzolextraktion wurden demnach 15,57—14,93 = 0,64% Schwefel und bei der Schwefelkohlenstoffextraktion 15,57—14,64 = 0,93% Schwefel nicht mitextrahiert. Nur bis zu diesem Betrage könnte also Fe_2S_3 gebildet worden sein, wenn man diese Menge Schwefel als gebunden betrachten will. Der Versuch lehrt ferner deutlich, daß der wirklich freie Schwefel von Schwefelkohlenstoff ebenso stark gelöst wird als von Benzol. Nur der geringe Unterschied von 0,3% Schwefel kommt auf Rechnung des Temperatureinflusses.

2. Fe_2S_3 IV.

a) Darstellung:

Zunächst wurde wieder, wie unter I. beschrieben ist, Ferrosulfid dargestellt.

10,825 g desselben wurden mit einem Überschuß (4,0 g) reinen Schwefels innig gemischt; zur Bildung von Fe_2S_3 wären nur 1,973 g Schwefel nötig. Der Tiegel war wieder in einen größeren Tiegel eingestellt und wurde im Kohlensäurestrom zunächst gelinde erwärmt. Sobald das Gemenge ganz durchwärmt war und die ersten Schwefeldämpfe sichtbar wurden, wurde der Tiegel im Kohlensäurestrom über der direkten Flamme erhitzt. Das Erhitzen wurde einige Minuten lang fortgesetzt, so daß man erwarten konnte, daß sich der Schwefel ungefähr bis zum Verhältnis von Fe : S = 2 : 3 verflüchtigt habe. Die Wägung nach dem Erkalten ergab, daß sich 1,425 g Schwefel verflüchtigt hatten, daß also noch 0.6 g

Schwefel über das Verhältnis von Fe : S = 2 : 3 vorhanden waren.

Das Produkt stellte ein gleichmäßiges graues Pulver dar; unter dem Mikroskog erschien es als einheitlich graue, metallisch glänzende, feinkörnige Masse.

b) Analyse:

0,6304 g wurden, wie beim Fe_2S_3 III beschrieben ist, auf ihren Gehalt an Eisen und Schwefel analysiert. Gefunden: 0,4564 g Eisenoxyd = 50,65% Eisen. Gefunden: 2,2619 g Bariumsulfat = 49,27% Schwefel.

Da Fe_2S_3 IV hat demnach die Zusammensetzung:

Eisen	= 50,65 %
Schwefel	= 49,27 „
zusammen	= 99,92 %

Fe : S = 1 : 1,695 oder 2 : 3,390.

c) Extraktion mit Schwefelkohlenstoff:

Sie dauerte 50 Stunden.

Angewandt: 4,1026 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 4,8128 g Bariumsulfat = 16,11% Schwefel.

Es hinterbleibt somit 49,27—16,11 = 33,16% Schwefel und demnach Fe : S = 1 : 1,141.

Es wurde demnach in diesem Falle von dem über das Verhältnis von Fe : S = 1 : 1 vorhandenen Schwefel weniger extrahiert als beim Fe_2S_3 III. Nach der Berechnung hätten 20,21% Schwefel extrahiert werden müssen, damit Ferrosulfid hinterbleibt; es blieben aber 20,21—16,11 = 4,10% Schwefel zurück gegen 1% im vorigen Sulfid. Man sieht also deutlich, daß in der Tat, entsprechend der eingehaltenen höheren Temperatur nun viermal mehr Schwefel nicht heraus-

gelöst wird, der nach den bisherigen Erfahrungen als gebunden betrachtet werden darf. Entsprechend diesen 4% Schwefel ist also ein höheres Sulfid, etwa Fe_2S_3, gebildet worden. Gedel[1]) konnte, den Angaben Rammelsbergs folgend, auf pyrogenem Wege nicht Fe_2S_3 gewinnen; er erhielt durch Erhitzen von Eisen mit überschüssigem Schwefel Eisendisulfid.

Es besteht aber keine Aussicht auf diesem Wege zu einem Präparate der Zusammensetzung Fe_2S_3 zu gelangen, da bei genügender Temperatur aus Sulfiden mit mehr als 1 S auf 1 Fe wieder Schwefel herausdestilliert. Man muß also entweder bei sehr genau regulierter Temperatur z. B. im elektrischen Ofen arbeiten oder im Autoklaven, um den Schwefel unter Druck einwirken zu lassen; auch fraktionierte Extraktionen würden einen Aufschluß darüber geben, ob von Anfang an Sesquisulfid oder Sulfür + Schwefel vorhanden ist.

Eine bemerkenswerte Methode zur Darstellung von Eisensesquisulfid könnte auch das Verfahren von W. Spring[2]) bilden. Er mischt die feinst gepulverten Metalle oder Metalloide, deren Sulfide er erhalten will, mit der äquivalenten Menge Schwefel und setzt das Gemisch einem Druck von 6500 Atm. aus. Beim Zusammendrücken entsteht beinahe keine Temperaturerhöhung, obschon eine Verbindung stattfindet, denn das erhaltene Produkt entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff und zeigt beim Glühen keine Feuererscheinung, was sonst bei der Vereinigung von Metall und Schwefel in der Hitze immer eintritt; die chemische

---

[1]) Journ. f. Gasbeleuchtung 48. 400; Ch. C. 05. II. 445.

[2]) B. 16. 999.

Verbindung muß also vorher schon stattgefunden haben. Spring preßt das Gemenge drei- bis fünfmal und erhielt auf diese Weise leicht Zinksulfid, Kadmium-, Wismut-, Blei-, Kupfer- und Antimonsulfid; Silbersulfid entstand erst nach vielen Pressungen.

Nach vier Kompressionen erhielt er aus Eisen und Schwefel einen Block, der so hart war, daß die Feile auf ihn fast keine Wirkung hatte. Beim Komprimieren von Eisen mit überschüssigem Schwefel bekam er eine schwarze aus Fe und S bestehende Masse, die aber in kalter verd. Schwefelsäure unlöslich war und mit Schwefelkies Ähnlichkeit zeigte, wahrscheinlich ein einer andern Formel entsprechendes Polysulfid.

Es wäre nun sehr interessant, so dargestellte Eisensesquisulfide der Extraktion zu unterwerfen, um zu sehen, ob auch hier Verbindung eingetreten ist.

III. Mangansulfür.

a) Darstellung:

Ungefähr 3 g des getrockneten roten Mangansulfürs „MnS I b“ der dritten Versuchsreihe wurden mit 0,5 g reinen Schwefels innig gemischt und im Rosé-Tiegel im Wasserstoffstrom schwach geglüht, bis keine Schwefeldämpfe mehr entwichen. Die Schwefelzugabe und das Erhitzen im Wasserstoffstrom wurde bis zur Gewichtskonstanz wiederholt, die bei der dritten Wägung eintrat.

Das erhaltene Produkt stellte ein grünes lockeres Pulver vor; eine Analyse desselben war nicht nötig, da es ja als Mangansulfür Mn : S = 1 : 1 in der Analyse bekannt ist.

b) Extraktionen:

Sie dauerten 50 Stunden.

Weder mit Benzol noch mit Schwefelkohlenstoff wurde aus 0,9706 g bezw. 1,0121 g Schwefel extrahiert. Der oxydierte Inhalt des Kölbchens gab mit Bariumchlorid nach längerem Stehen nur einen staubigen, unwägbaren Anflug von Bariumsulfat.

Das grüne Mangansulfür ist demnach gegen schwefellösende Mittel beständig.

Die Versuche ergeben keine sichere Entscheidung über die Entstehung der Mineralien. Die Manganblende gab etwas Schwefel ab, das grüne Mangansulfid nicht; doch enthält die Blende Eisen, dessen Sulfide immer Schwefel entlassen. Da das Eisensulfid mit steigender Temperatur immer mehr Schwefel gebunden bei der Extraktion zurückhält, so ist es offenbar nur eine Sache der Zeit und der geeigneten Temperatur, wie beständig ein solches Produkt ist[1]). Doch muß eine obere Grenze bestehen. Da nun die naß bereiteten Ferrisulfide den Schwefel bis unter das Verhältnis von $Fe : S = 1 : 1$ entließen, so scheint der Schluß, daß Markesit bei höherer Temperatur entstanden ist, nicht unbegründet.

Sechste Versuchsreihe.

Die Extraktionsversuche des FeS III und Fe_2S_3 II der zweiten Versuchsreihe, bei denen Wasser eingedrungen und infolgedessen aller Schwefel extrahiert worden war, und der Mangansulfide der dritten Versuchsreihe gaben Veranlassung, auch die andern unter-

[1]) Gedel, Journ. f. Gasbeleuchtung 48. 400 u. 428.

suchten Sulfide und Mineralien unter ähnlichen Bedingungen zu extrahieren.

Die Extraktionen wurden ausgeführt mit Benzol und Alkohol, denen je 25 % Wasser zugesetzt war und zwar derart, daß die Hülse mit Inhalt im Hebergläschen mit dem reinen Lösungsmittel beschickt wurde (40 ccm), während unten ins Kölbchen die entsprechende Menge Wasser = 13,3 ccm kam, so daß erst während der Extraktion eine Mischung der Dämpfe von Wasser und Lösungsmittel eintrat, wie es ja auch früher der Fall war.

Extrahiert wurden auf diese Art: CuS I und NiS II der ersten Versuchsreihe, Eisensulfür geglüht, ZnS der dritten Versuchsreihe, MnS geglüht, Kupferindig, Millerit, Magnetkies, Zinkblende und Manganblende.

Extraktionen; sie dauerten 50 Stunden lang.

1. CuS I der ersten Versuchsreihe.

a) Mit Benzol + Wasser extrahiert:

Angewandt: 1,7954 g; gefunden im Kölbchen 0,0232 g Cu und 0,0404 g S aus 0,2942 g $BaSO_4$; nach der Analyse des CuS I entsprechen den 0,0232 g Cu = 0,0117 g S; also wurden 0,0404 — 0,0117 = 0,0287 g Schwefel extrahiert = 1,59 %.

b) Mit Alkohol + Wasser extrahiert:

Angewandt: 2,0382 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,1984 g Bariumsulfat = 1,34 % Schwefel.

Es wurde demnach unter Anwesenheit von Wasser annähernd gleichviel Schwefel extrahiert, wie früher mit dem reinen Extraktionsmittel (1,69 und 1,1 %).

2. NiS II der ersten Versuchsreihe.

a) Mit Benzol + Wasser extrahiert:

Angewandt: 2,2638 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0838 g Bariumsulfat = 0,508 % Schwefel.

b) Mit Alkohol + Wasser extrahiert:

Angewandt: 2,1932 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0172 g Bariumsulfat = 0,108 % Schwefel.

Bei beiden Extraktionen wurde demnach gegen früher (0,044 und 0,022 %) mehr Schwefel extrahiert.

3. Eisensulfür, feurig dargestellt.

Dasselbe wurde ebenso dargestellt, wie unter I. Eisenmonosulfid der fünften Reihe beschrieben ist.

a) Mit Benzol + Wasser extrahiert:

Angewandt: 1,7826 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0782 g Bariumsulfat = 0,6 % Schwefel.

b) Mit Alkohol + Wasser extrahiert:

Angewandt: 2,7272 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0858 g Bariumsulfat = 0,43 % Schwefel.

Bei den Extraktionen mit den trockenen Lösungsmitteln war kein Schwefel extrahiert worden.

4. ZnS I b der dritten Versuchsreihe.

a) Mit Benzol + Wasser extrahiert:

Angewandt: 1,1040 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0546 g Bariumsulfat = 0,679 % Schwefel.

b) Mit Alkohol + Wasser extrahiert:

Angewandt: 0,9016 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0240 g Bariumsulfat = 0,365 % Schwefel.

Die Anwesenheit von Wasser zeigte demnach keine Änderung der Extraktionswirkung, da annähernd gleichviel Schwefel extrahiert wurde wie früher (0,71 und 0,44 %).

5. Mangansulfür, feurig dargestellt.

Dasselbe wurde ebenso dargestellt, wie in der fünften Versuchsreihe unter III. Mangansulfür beschrieben ist.

a) Mit Benzol + Wasser extrahiert:

Angewandt: 1,4940 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,1904 g Bariumsulfat = 1,75 % Schwefel.

b) Mit Alkohol + Wasser extrahiert:

Angewandt: 1,3663 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0910 g Bariumsulfat = 0,915 % Schwefel.

Die Anwesenheit von Wasser bedingt demnach eine bedeutende Änderung der Extraktionswirkung, da bei den reinen Extraktionen kein Schwefel extrahiert wurde.

6. Kupferindig mit Alkohol + Wasser extrahiert.

Angewandt: 3,2404 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0051 g Bariumsulfat = 0,022 % Schwefel.

Es trat demnach gegen die frühere Extraktion keine Änderung der Extraktionswirkung ein.

7. Millerit mit Alkohol + Wasser extrahiert.

Angewandt: 3,1302 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0890 g Bariumsulfat = 0,39 % Schwefel.

Es trat demnach gegen die frühere Extraktion keine wesentliche Änderung der Extraktionswirkung ein.

8. Magnetkies von Bodenmais.

a) Mit Benzol + Wasser extrahiert:

Angewandt: 2,1714 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,1820 g Bariumsulfat = 1,15 % Schwefel.

b) Mit Alkohol + Wasser extrahiert:

Angewandt: 2,8500 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,1276 g Bariumsulfat = 0,63 % Schwefel.

Die Anwesenheit von Wasser zeigt demnach gegen früher, namentlich bei der Benzol-Wasserextraktion, eine bedeutende Änderung der Extraktionswirkung.

9. Zinkblende mit Alkohol + Wasser extrahiert.

Angewandt: 3,6540 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,0177 g Bariumsulfat = 0,066 % Schwefel.

Es trat demnach gegen die frühere Extraktion keine wesentliche Änderung der Extraktionswirkung ein.

10. Manganblende mit Alkohol + Wasser extrahiert.

Angewandt: 2,9604 g; die Analyse des Kölbcheninhaltes ergab: 0,2948 g Bariumsulfat = 1,37 % Schwefel.

Es trat demnach gegen die frühere Extraktion eine bedeutende Änderung der Extraktionswirkung ein.

Zusammenstellung der Resultate.

Name	Frühere Extraktionen: extrahiert % Schwefel mit			Wasserextraktionen: extrahiert wurden % Schwefel mit	
	Alkohol	Benzol	CS_2	Alkohol + H_2O	Benzol + H_2O
CuS I	1,69	—	1,1	1,34	1,59
NiS II	0,044	—	0,022	0,108	0,508
Eisensulfür geglüht	—	0,000	0,000	0,43	0,60
ZnS I b	—	0,71	0,44	0,365	0,679
Mangansulfür geglüht	—	0,000	0,000	0,915	1,75
Kupferindig	—	0,013	0,012	0,022	—
Millerit	—	0,36	0,267	0,39	—
Magnetkies	—	0,43	0,45	0,63	1,15
Zinkblende	—	0,013	0,016	0,066	—
Manganblende	—	0,227	0,154	1,37	—
Frühere Wasserextraktionen					
FeS III a (2 Reihe)	—	5,69	5,05	Alkohol + H_2O 39,1 = fast der ganze Schwefel	
Fe_2S_3 II a (2. Reihe)	—	—	20,03	fast der ganze Schwefel = 48,93	
MnS I a	—	34,51	27,02	—	—
MnS I b	—	—	0,77	—	—

Kupfersulfid, Nickelsulfid und Zinksulfid und ebenso die entsprechenden Minerale, Kupferindig, Millerit und Zinkblende, erleiden demnach durch die Anwesenheit von Wasser während der Extraktion keine gesteigerte Zersetzung. Dagegen unterliegen Eisensulfür und Mangansulfür, trotzdem sie auf feurigem Wege dargestellt sind, und ebenso die entsprechenden Minerale, Magnetkies und Manganblende, einer tiefer gehenden Zersetzung durch die Anwesenheit von Wasser. Diese Beobachtungen stehen deshalb im Einklang mit den bei den Extraktionen des FeS III a und Fe_2S_3 II und des MnS I a entwickelten Anschauungen über die Rolle des Wassers unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft. Das Mangansulfür und die Manganblende zeigen die weitgehendste Zersetzung; darauf folgt das Eisensulfür und der Magnetkies. Es ist dann auch erklärlich, daß die auf feuchtem Wege dargestellten Eisensulfide und Mangansulfide unter denselben Bedingungen noch viel leichter und weitgehender zersetzt werden, da sie im amorphen, fein verteilten Zustand vorliegen. Diese Feststellung hat Interesse für die Geologie, da man eventuell die Entstehung der Schwefellager durch ähnliche Zersetzung natürlicher Eisensulfide erklären kann. Die Zahlen lassen außerdem deutlich erkennen, daß bei Gegenwart des Wassers Benzol mehr Schwefel herauslöst, als Alkohol, also gerade das Lösungsmittel, welches Wasser nur in geringer Menge löst. Daraus folgt wieder, daß eine spezifische, zersetzende Wirkung des Wassers vorliegt, und das Lösungsmittel erst sekundär den primär freigewordenen Schwefel löst.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die vorliegenden Untersuchungen gestatten es, die in der Einleitung erwähnten Punkte aufzuklären.

Die Ergebnisse betreffen die Darstellung und das Verhalten der Sulfide bei der Extraktion.

I. Darstellung:

1. Temperaturunterschiede während der Darstellung verursachen keine wesentliche Änderung der Zusammensetzung der Sulfide; doch zeigt die erste Versuchsreihe, daß die Sulfide um so mehr Schwefel enthalten, je niedriger die Temperatur während der Darstellung war.

2. Die naß gefällten Sulfide enthalten immer Wasser, selbst wenn sie mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet worden waren. Ob dieses durch die Analyse gefundene Wasser als OH- oder SH-Gruppen oder als Wasser selbst anzusprechen ist, läßt sich nicht streng entscheiden; der letztere Fall ist wohl wenig wahrscheinlich, da es nicht erklärlich ist, wie ein amorphes Sulfid, z. B. die Eisensulfide, so viel Wasser gebunden halten sollte, vielmehr dürften die Formeln

$$Me\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix} = MeS + H_2O \text{ und } Me(OH)_2 \cdot H_2S = MeS + 2\,H_2O$$

ein anschauliches Bild geben, wie das Wasser im Sulfid enthalten ist.

3. Der Schwefelverlust beim Trocknen deutet auf SH-Gruppen; doch ist derselbe durchweg sehr gering.

4. Die naß bereiteten Sulfide enthalten alle Sulfat; ein Teil davon ist durch Oxydation entstanden, da die aus Chlorid und Nitrat dargestellten Sulfide 0,2

bis 0,4 % Sulfat enthielten; der höhere Sulfatgehalt, wie er bei den aus Sulfaten dargestellten Sulfiden gefunden wurde, kann Resten unzersetzter basischer Sulfate zugeschrieben werden. Während der Trocknung steigt der Sulfatgehalt durchweg.

5. Niemals ist das Verhältnis von Metal : Schwefel wie 1 : 1 oder 2 : 3 etc. gefunden worden, sondern stets wie $1 \lessgtr 1$; zuweilen z. B. bei den Eisensulfiden herrscht der Schwefelgehalt bedeutend vor.

6. Auch bei den feurig dargestellten Sulfiden wird der Schwefel nicht nach multiplen Proportionen gebunden, z. B. bei den Ferrisulfiden.

7. Bei den mehrwertigen Metallen wie Kupfer und Eisen binden die Valenzen den Schwefel nicht gleichartig; die niedrigen Schweflungsstufen sind die beständigeren, daher gehen auch die höheren beim Erhitzen in indifferenten Gasen in dieselben über.

8. Das Wasser resp. die OH- und SH-Gruppen gehen schon bei mäßiger Temperatur fort; bei gesteigerter Temperatur destillieren auch größere oder geringere Mengen Schwefel weg. Dabei ändern die Sulfide zum Teil ihre Farbe wie Mangan-[1]) und Bleisulfid, zum Teil gehen sie in die kristallinische Form über, wie es vom Mangan- und Zinksulfid[2]) bekannt ist.

9. Daher besteht je nach der angewandten Temperatur ein verschiedenes Ergebnis; je höher die Temperatur, um so mehr Schwefel geht fort; bei genügend gesteigerter Temperatur kann aller Schwefel ausgetrieben werden, wie Mourlot[3]) gezeigt hat.

---

[1]) Olsen-Rapalje, J. am. Ch. Soc. 26. 1615.

[2]) Villier, C. r. 120. 322; Deville-Troost, C. r. 52. 920.

[3]) C. r. 124. 768—71.

10. Dies ist wichtig für die Deutung der verschiedenen Eisensulfide, die sonach je nach der Temperatur verschieden zusammengesetzt sein müssen.

11. Die Bildung der Sulfide lehrt demnach, daß kein bestimmtes Verhältnis von Metall : Schwefel besteht, sondern ein wechselndes je nach der Temperatur, vorausgesetzt, daß nicht unter präzisen Versuchsbedingungen, wie z. B. nach der Roséschen Methode gearbeitet wird, wonach ja definierte Sulfide erhalten werden. Die naß bereiteten Sulfide sind außerdem nicht rein, da sie außer Metall und Schwefel noch Wasser und Sulfat enthalten.

II. Verhalten bei der Extraktion.

12. Nur freier Schwefel wird gelöst; denn die höher erhitzten und feurig dargestellten Sulfide geben keinen Schwefel ab.

13. Je höher die Temperatur a) vor der Extraktion (in gewissen Grenzen z. B. CuS) und b) während der Extraktion war, desto größere Mengen Schwefel wurden gelöst. Daher löst auch Benzol und Alkohol mehr Schwefel als Schwefelkohlenstoff.

14. Daraus folgt, daß wirklich ein Sulfid und nicht ein Gemenge von Metall + freiem Schwefel gefällt wird, sonst müßte Schwefelkohlenstoff ebensoviel Schwefel lösen wie Benzol; auch könnte mäßige Erhitzung die Menge des extrahierten Schwefels nicht steigern wie z. B. bei CuS.

15. Außer der Temperatur sind bestimmend bei der Extraktion der Wassergehalt und der Zustand, in dem sich das Sulfid befindet. Die amorphen Sulfide geben durchweg Schwefel an die Extraktionsmittel ab; die kristallinischen d. h. die erhitzten und deshalb

vom Wasser befreiten und die feurig dargestellten bleiben beständig gegen Extraktionsmittel.

16. Ebenso verhalten sich die Mineralien, indem aus ihnen durchweg nur wenig Schwefel extrahiert wurde, denn sie sind kristallinisch und frei von Wasser.

17. Durch die Anwesenheit von Wasser während der Extraktion wird die Menge des extrahierten Schwefels durchweg gesteigert, zum Teil tritt vollkommene Zersetzung ein wie bei Eisen- und Mangansulfid, oder es wird Extraktion erst bewirkt, wo vorher nichts extrahiert wurde.

18. In den extrahierten Sulfiden ist das Verhältnis von Metall : Schwefel durchweg $= 1 < 1$ mit Ausnahme der Nickelsulfide.

19. Die Eisensulfide können Fe : S = 1 : 1 bis 2 : 3 und höher enthalten. Die Extraktion zeigt dann, wie viel Schwefel frei und wie viel gebunden war. Konstitutionsformeln können indessen auch hier auf Grund der analytischen Befunde allein nicht aufgestellt werden, da das Verhältnis von F : S lediglich abhängt von der Höhe und Dauer der Erhitzung. Die in der Literatur angegebenen Formen sind alle nur Analysenwiedergaben, ohne Wert für Schlußfolgerungen, da 1. der freie Schwefel nicht bekannt war und 2. die Analysenresultate je nach der Temperatur etc. wechseln müssen.

20. Da 1. die Zusammensetzung der Sulfide bedingt ist durch die Art der Darstellung, die Temperatur, die Gegenwart von Wasser und die Zeit, während welcher das Sulfid diesen Bedingungen ausgesetzt war und 2. das gebildete Sulfid durch Änderung der Bedingungen wieder in Metall und Schwefel mehr oder weniger stark zerlegt wird, so sind alle Gesichtspunkte gegeben, um die Angaben in der Literatur und deren Widersprüche zu deuten.

Lebenslauf.

Ich, Eugen Schweizer, bin geboren am 8. Nov. 1875 zu Schramberg in Württemberg als Sohn des verstorbenen Fabrikanten Otto Schweizer und seiner Ehefrau Frieda, geb. Storz, und gehöre der kath. Religion an. Meine Schulbildung genoß ich an der heimatlichen Volksschule und an den Gymnasien zu Sigmaringen und Offenburg i./B. Darauf widmete ich mich dem Apothekerberuf und erlangte am 16. Juni 1904 an der Universität München die Approbation als Apotheker. Von da ab ergriff ich das Studium der Chemie und bestand am 8. Mai 1905 in München das anorganische und am 7. Dez. 1905 an der Universität Erlangen das organische Verbandsexamen. Ebendaselbst erlangte ich am 2. Juli 1907 die Approbation als Nahrungsmittelchemiker.